UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

PAR

M. LÉON PICARD

INGÉNIEUR-CHIMISTE.

1re THÈSE. — Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Ethers-oxydes, cétones-éthers - oxydes, acides α-éthoxylés.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 30 Avril 1910 devant la Commission d'examen

Président : *M. BLAISE.*

Examinateurs { *MM. GRIGNARD*
WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR. 1

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

PAR

M. LÉON PICARD

INGÉNIEUR-CHIMISTE.

1re THÈSE. — Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Ethers-oxydes, cétones-éthers - oxydes, acides α-éthoxylés.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 30 Avril 1910 devant la Commission d'examen

ACAD. NANCY-BAT. BIBL.

Président : *M. BLAISE.*

Examinateurs { *MM. GRIGNARD, WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ⍟.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ⍟, C ❁.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C ✲, I ⍟, C ❁ ; FRIANT, ✲, I ⍟ ; HALLER, C ✲, I ⍟.
BLONDLOT, O ✲, I ⍟ ; CARTAN, I ⍟ ; BLAISE, I ⍟.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ⍟.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ⍟, ❁	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ⍟	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ⍟	*Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ⍟	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ⍟, ❁	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ⍟	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ⍟	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ⍟, ❁	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ⍟	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ⍟	*Géologie.*
	MINGUIN, I ⍟	*Chimie.*
	GUTTON, I ⍟	*Physique.*
	ROTHÉ, A ⍟	*Physique.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ⍟	*Botanique.*
	BOUIN, I ⍟, ❁	*Zoologie appliquée.*

Chargés de cours

MM.	GRIGNARD, I ⍟	*Chimie organique.*
	BOUTROUX,	*Calcul différentiel et intégral*
	WAHL, A ⍟	*Chimie industrielle.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, A ⍟	*Électrotechnique.*
	GUYOT, I ⍟	*Chimie tinctoriale.*
	REBOUL	*Physique.*

Chargé d'un cours supplémentaire

M.	MARSAL, A ⍟	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ⍟.

A MA MÈRE

Témoignage de profonde affection.

A MON MAITRE

Monsieur E.-E. Blaise

Maitre de Conférences a la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

Synthèses au moyen des Dérivés organo-métalliques mixtes du Zinc.

Ethers-oxydes, cétones-éthers-oxydes, acides α-éthoxylés.

INTRODUCTION

L'emploi des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc à déjà permis à M. Blaise et à ses élèves de préparer un grand nombre de corps organiques difficiles ou impossibles à obtenir par toute autre méthode (1). Nous nous sommes proposé d'appliquer cette méthode de synthèse aux chlorures d'acides de la forme :

$$R—O—CH^2—COCl$$

qui devraient réagir normalement suivant l'équation ;

$$R—O—CH^2—COCl + R'—Zn—I = ZnICl + R—O—CH^2—CO—R'$$

Dans une telle réaction, on peut faire varier les radicaux R et R' ainsi que le groupement CH^2 où l'on peut substituer un ou deux alcoyles aux atomes d'hydrogène.

La *première partie* de notre travail est relative à l'étude de la variation du groupement R'.

Dans le *premier chapitre* nous exposons les résultats obtenus dans les cas où le radical du dérivé organo-métallique est acyclique :

$$-C^2H^5, \quad -(CH^2)^3CH^3, \quad -CH^2—CH^2—CH(CH^3)^2, \quad -(CH^2)^6CH^3.$$

Dans le *second chapitre* sont contenus les faits qu'on observe lorsque R' est un radical cyclique :

$$C^6H^5 \text{ ou } CH^3C^6H^4—(para)$$

La *deuxième partie* de cet exposé se rapporte aux faits qui résultent de la variation du groupement R. Il comprend éga-

---

(1) E. E. Blaise et M. Maire — *C. R.* t. 142. — p. 215. — t. 144. p. 93. — t. 145. p. 73 et p. 1285 — *Bull. Soc. Ch.* t. 3. p. 265, 543, 658, 667.
E. E. Blaise et I. Herman — *C. R.* t. 146. p. 479. — t. 146. p. 700 et 1326.
E. E. Blaise et A. Kœhler — *C. R.* t. 148. p. 489, 852, 1401, 1772.

lement *deux chapitres* relatifs, l'un au chlorure d'isobutoxyacétyle et l'autre au chlorure de phénoxyacétyle.

Dans la *troisième partie* sont développés les faits relatifs à l'influence de la variation du groupement CH^2.

Le *premier chapitre* a pour objet l'étude de l'action du chlorure d'α-éthoxycaproyle sur les dérivés organo-zinciques mixtes et le *second chapitre* est relatif aux acides éthoxydiméthyl- et éthoxydiéthylacétique. Nous indiquons une méthode nouvelle permettant d'obtenir les acides de cette forme, inconnus jusqu ici, mais qui ne peuvent être transformés en chlorures d'acides sans décomposition.

Il devait être particulièrement intéressant d'examiner l'action des chlorures d'acides α-diéthoxylés sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. On pouvait, en effet, espérer que la réaction conduirait aux acétals des cétones-aldéhydes-α

$$(C^2H^5O)^2CH-CO-R.$$

L'expérience nous a montré qu'il en est tout autrement. Les chlorures des acides diéthoxylés n'existent pas, ils se transposent en leurs isomères, les éthers des acides chloroéthoxylés,

$$(C^2H^5O)^2CH-CO-Cl \rightarrow C^2H^5-O-CHCl-CO-O-C^2H^5$$

et l'action des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc sur ces derniers constitue une méthode de synthèse des acides α-éthoxylés. L'étude de ces réactions fait l'objet de la quatrième partie de notre travail. Au point de vue bibliographique nous n'avons à mentionner qu'un travail d'ordre général, c'est celui de M. Sommelet (1) qui avait déjà préparé des cétones de la forme :

$$R-O-CH^2-CO-R'$$

par un procédé tout différent, reposant sur l'action des dérivés organo-magnésiens mixtes de M. Grignard sur la fonction nitrile (2).

---

(1) M. Sommelet — *Thèse de Paris*, 1906.

(2) M. E. E. Blaise *C. R.* — t. 132 (1901) p. 38.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie organique de l'Institut Chimique de la Faculté des Sciences de Nancy.

Il nous a été inspiré par M. E. E. Blaise et il a été exécuté sous sa haute direction et à l'aide de ses bienveillants conseils.

Nous sommes heureux avant d'exposer nos recherches, de lui adresser l'expression respectueuse de notre plus vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

VARIATION DE L'ALCOYLE DU DÉRIVÉ ORGANO-MÉTALLIQUE

CHAPITRE I.

Radicaux acycliques.

Nous avons utilisé pour effectuer nos différentes condensations la méthode générale de préparation des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, imaginée par M. Blaise.

Préparation de l'iodure de zinc-éthyle. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant on chauffe à 110°-115° au bain de chlorure de calcium, pendant vingt-cinq minutes environ, un mélange d'iodure d'éthyle, de couple zinc-cuivre, d'acétate d'éthyle et de toluène bien sec ; après refroidissement, on ajoute une quantité de toluène égale à la première, On décante dans un deuxième ballon la couche claire, puis, le couple en excès est lavé avec une nouvelle portion de toluène.

Nous avons employé pour la condensation un excès de dérivé organo-métallique variable suivant les cas ; dans l'essai qui va suivre nous avons employé une molécule et quart de dérivé organo-métallique, pour une molécule de chlorure d'acide.

Les proportions employées étaient les suivantes ; pour 36 gr. de chlorure d'éthoxyacétyle :

Iodure d'éthyle	58 gr.
Couple zinc-cuivre	52 gr.
Acétate d'éthyle absolu ...	11 gr.
Toluène sec.....	21 gr.

Acide éthoxyacétique.

Le monochloracétate d'éthyle réagit sur l'éthylate de sodium pour donner l'éthoxyacétate d'éthyle.

Par saponification au moyen de la potasse caustique, on obtient le sel d'acide correspondant et on met l'acide éthoxyacétique en liberté par addition d'acide sulfurique. L'acide passe à 105° sous 13 ‰ et le rendement est de 82 %. (1)

Chlorure d'éthoxyacétyle.

Le chlorure d'acide a déjà été obtenu par M. Henry (2) dans l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide éthoxyacétique. Nous l'avons obtenu avec un rendement presque théorique, 98 %, en faisant réagir sur l'acide éthoxyacétique le chlorure de thionyle. Ce procédé a été employé par M. Sommelet (3).

Dans un ballon de 150^{cc} muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

32 gr. d'acide éthoxyacétique.
42 gr. de chlorure de thionyle.

soit un excès de 20 %.

A froid il ne se produit aucune réaction. On chauffe progressivement jusqu'à 45°, au bain-marie, pendant une heure et demie. Au bout de ce temps, tout dégagement gazeux a cessé et la réaction est terminée.

---

(1) Heintz *Jahresbericht* 1860, p. 344.
(2) L. Henry, *Berichte* 2 — p. 276.
(3) M. Sommelet, *Thèse de Paris*, 1906.

Il est indispensable avant de fractionner le chlorure d'acide avec une colonne, de distiller une première fois au bain-marie dans un simple ballon à tubulure latérale, en augmentant progressivement la température et en utilisant deux trompes pour obtenir le meilleur vide possible. Nous avons observé en effet que, faute de prendre cette précaution, il se forme un produit de décomposition, l'oxyde d'éthyle et chlorométhyle $C^3H^5OCH^2Cl$, qui bout de 22° à 23° sous 13‰ et le rendement est moins bon.

$$C^2H^5—O—CH^2—COCl = CO + C^2H^5—O—CH^2Cl$$

Le chlorure d'acide bout 29° sous 11‰.

Nous avons observé, d'autre part, que le chlorure d'acide se décompose d'autant plus que l'on pousse plus loin la distillation de l'acide servant à le préparer.

Condensation du chlorure d'éthoxyacétyle avec l'iodure de zinc-éthyle.

Cette réaction donne naissance à deux corps : l'un constitue la cétone prévue, et l'autre, un éther-oxyde. Le mécanisme de formation de ce dernier repose sur la destruction partielle du chlorure d'acide avec élimination d'oxyde de carbone et production d'un éther-oxyde chlorométhylé. Celui ci réagissant à son tour sur le dérivé organo-métallique conduit à un éther-oxyde.

I. $C^2H^5—O—CH^2—CO—Cl + I—Zn—C^2H^5$
$= ZnICl + C^2H^5—O—CH^2—CO—C^2H^5$

II. $C^2H^5—O—CH^2—CO—Cl = C^2H^5—O—CH^2Cl + CO$
$C^2H^5—O—CH^2—Cl + I—Zn—C^2H^5$
$= ZnClI + C^2H^5—O—CH^2—C^2H^5$

Afin d'étudier les conditions qui font prédominer l'une ou l'autre de ces réactions, nous avons effectué deux essais.

1er *Essai.* — On verse peu à peu le chlorure d'acide, dilué dans son poids de toluène, dans l'iodure de zinc-éthyle refroidi dans le mélange réfrigérant glace-sel (—18°-20°).

La condensation a été effectuée en agitant constamment et la durée de l'addition du chlorure d'acide a été de deux heures. Nous étions parti de 36 gr. de chlorure d'acide et nous avions employé un excès de dérivé organo-métallique de 25 %. Lors de l'addition des dernières portions de chlorure, on constate un dégagement gazeux d'oxyde de carbone, absorbable par le bromure cuivreux ammoniacal ; puis, tout le chlorure étant ajouté, on maintient le ballon pendant vingt heures dans le mélange réfrigérant.

L'excès de dérivé organo-métallique est décomposé par l'eau, puis, on lave à l'acide sulfurique étendu, au sulfate d'ammoniaque, au bicarbonate de potassium, ensuite à l'eau et on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Le toluène est chassé sous pression légèrement réduite et, après deux distillations fractionnées du résidu, on obtient :

12 gr. d'oxyde d'éthyle et de n-propyle,
7 gr.8 d'éthoxyméthyl-éthylcétone,
5 gr.8 de résidu.

Ce qui représente un rendement de :

50 % en oxyde,
23 % en cétone.

2e *Essai.* — Le deuxième essai a été effectué en utilisant les proportions précédentes de chlorure d'acide et de dérivé organo-métallique, mais en opérant la condensation au bain-marie, à 30°-32°.

Le chlorure d'acide est introduit dans le dérivé organo-métallique et on constate un vif dégagement gazeux à chaque addition de chlorure d'acide. On laisse pendant trois heures au bain-marie. Le dégagement a complètement cessé au bout de ce temps, et le produit de la réaction est soumis au même traitement que dans le premier essai.

Après deux séries de distillations fractionnées, on obtient :

18 gr.5 d'oxyde,
4 gr.5 de cétone.

Soit un rendement de :

74 % en oxyde,
13 % en cétone.

Les résultats précédents montrent donc que le rendement en oxyde est d'autant plus considérable qu'on opère à température plus élevée. C'est l'inverse qui a lieu pour la cétone.

L'éthoxyméthyl-éthylcétone a déjà été obtenue par M. Sommelet (1). L'identification a été effectuée par transformation en semicarbazone fusible à 87°. Quant à l'éther-oxyde, il est également connu (2).

Condensation du chlorure d'éthoxyacétyle avec l'iodure de zinc-n-butyle

Préparation du dérivé organo-métallique mixte du zinc. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant et placé dans un bain de chlorure de calcium, on chauffe pendant une heure et demie à 90° environ, un mélange de :

Iodure de butyle normal....	104 gr.
Couple zinc-cuivre.....	76 gr.
Acétate d'éthyle absolu.....	20 gr.
Benzène sec.....	39 gr.

Après avoir laissé un peu refroidir, on ajoute une quantité de benzène égale à celle déjà employée, puis la couche limpide est décantée dans un nouveau ballon pour effectuer la condensation avec le chlorure d'acide.

Nous avons utilisé pour cette condensation 54 gr. de chlorure d'éthoxyacétyle, ce qui correspond à un excès de 20 % en dérivé organo-métallique.

---

(1) M. Sommelet. *Thèse de Paris*, 1906.
(2) Norton et Prescott. *Ann.*, t. 6, 245, et Henry. *Bull. Soc. Ch.*, 24 (2) 858.

Action du chlorure d'éthoxyacétyle sur l'iodure de zinc-n-butyle. — On fait tomber, goutte à goutte, le chlorure d'acide additionné de son poids de benzène dans l'iodure de zinc-n-butyle placé dans un ballon refroidi dans la glace fondante. La durée de la condensation est de trois quarts d'heure et l'on constate la production d'un dégagement gazeux. Les 9/10e du gaz sont absorbés par le bromure cuivreux ammoniacal. Après un repos d'une heure et quart la réaction est terminée, la température cessant de s'élever et l'odeur du chlorure d'acide ayant disparu, on décompose par l'eau, en refroidissant toujours à 0° et en agitant. On ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique, pour dissoudre l'oxyde de zinc formé, puis les deux couches étant séparées, la portion benzénique est lavée deux fois avec une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque, ensuite avec de l'eau, et finalement avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium additionnée de quelques gouttes d'hyposulfite de sodium pour éliminer l'iode.

Après un lavage complémentaire à l'eau, le produit est sèché sur le sulfate de sodium anhydre. Le benzène est chassé par distillation au bain-marie, dans le vide, et le résidu est ensuite distillé. En fractionnant le liquide obtenu après distillation du benzène, on obtient les résultats suivants :

1° A la pression atmosphérique, 49 gr. d'une fraction bouillant à 119°-120°.

2° Sous une pression de 15 à 16 %, les fractions suivantes :

55°-58°..... 11 gr.
80°-82°..... 49 gr.
101°-102°..... 12 gr.

La fraction bouillant à 119°-120° à la pression atmosphérique est constituée par l'oxyde d'éthyle et de n-pentyle et celle qui passe à 80°-82° dans le vide n'est autre que l'éthoxyméthyl-n-butylcétone,

Quant à la fraction bouillant à 55°-58°, nous avons pu l'identifier à l'éthoxyacétate d'éthyle. En effet, par saponifica-

tion, on obtient de l'acide éthoxyacétique et, par action de l'ammoniaque, l'éthoxyacétamide fondant à 82° (1).

Enfin, la fraction passant à 101°-102° est constituée par de l'éthoxyacétate de n-butyle, comme le montrent l'analyse et la saponification de ce composé.

ANALYSE.

Substance : 0,1416 —CO^2 : 0,3104 —H^2O : 0,1285

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^3$
C %	59,79	59,96
H %	10,15	10,07

Le rendement en oxyde est de 27 % et il atteint 21 % pour la cétone.

Oxyde d'éthyle et de n-pentyle

$C^2H^5—O—(CH^2)^4CH^3$.

Cet oxyde constitue un liquide mobile, à odeur assez agréable, bouillant à 119°-120° à la pression atmosphérique et presque insoluble dans l'eau.

ANALYSE.

Substance : 0,1418 —CO^2 : 0,3759 —H^2O : 0,1766

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{16}O$
C %	72,24	72,35
H %	13,96	13,89

Pour établir la constitution de cet oxyde, nous l'avons dédoublé par l'action de l'acide iodhydrique.

$$C^2H^5—O—(CH^3)^4CH^3 + 2HI = H^2O + C^2H^5—I + CH^3(CH^2)^4I$$

On mélange l'oxyde avec un excès (33 %) d'acide iodhydrique de densité 1,96.

Le mélange, non homogène, est chauffé au bain-marie, à 80°. A la fin, on chauffe au bain de chlorure de calcium, à 120°, pendant cinq heures. Après refroidissement, on verse sur de la

(1) Heintz. — *Jahresbericht*, 1860, p. 314, et Sommelet (*loc. cit.*).

glace et le produit est lavé à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de potassium additionnée de quelques gouttes d'hyposulfite de sodium, afin d'éliminer l'iode. Après un nouveau lavage à l'eau, le produit, repris par l'éther, est séché sur du chlorure de calcium.

Par distillation à la pression atmosphérique, on sépare d'abord l'éther, puis l'iodure d'éthyle qui passe à 72°. A 44°,5-45°,5 sous 14 % on recueille ensuite l'iodure d'amyle normal. Ce corps a déjà été obtenu par Lieben et Rossi (1).

Le rendement en iodure d'amyle est de 73 %. Nous avons utilisé cet iodure comme matière première pour la préparation de l'alcool amylique normal, corps assez rare, dont nous avons préparé quelques dérivés.

L'iodure a été traité par un léger excès d'oxyde d'argent humide. Le mélange a été agité à froid pendant douze heures, puis nous avons ensuite chauffé pendant trois heures, au bain-marie, en agitant de temps en temps. Après avoir essoré et lavé le résidu à l'éther, on épuise trois fois à l'éther. On sèche la solution éthérée sur du carbonate de potassium, puis l'éther est chassé à la pression atmosphérique, et le résidu est distillé dans le vide. On obtient deux fractions :

48°-52° sous 14 %.
64°-75° » 14 %.

La fraction supérieure est constituée par l'oxyde de n-amyle qui a pris naissance suivant la réaction :

$$2C^5H^{11}I + Ag^2O = 2AgI + C^5H^{11}—O—C^5H^{11}$$

L'oxyde de n-amyle est un liquide incolore, à odeur légèrement suffocante, bouillant à 70° sous 12 %.

ANALYSE.

Substance : 0,1762—CO^2 : 0,4911—H^2O : 0,2223

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{22}O$
C %	76,06	75,93
H %	14,02	13,94

(1) Lieben et Rossi. *Lieb. Ann.* 159, 74.

La portion bouillant à 48°-52° donne, après trois fractionnements, un produit passant à 49°-50° sous 13 %, ce qui est le point d'ébullition de l'alcool amylique normal sous cette pression.

Dérivés de l'alcool amylique normal

Phényluréthane

$$C^6H^5—NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O—(CH^2)^4CH^3.$$

Cette phényluréthane se prépare par l'action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool amylique normal.

4 gr. d'alcool amylique sont traités par 5 gr. 5 d'isocyanate de phényle. La réaction, qui dégage de la chaleur, est ensuite complétée en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure.

La phényluréthane cristallise ; on reprend la masse par son volume d'éther de pétrole 40°-60°, on refroidit dans la glace, on essore et on lave à l'éther de pétrole froid pour enlever l'excès d'isocyanate de phényle. Après dessication dans vide, on purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole 20°-40°. Le produit obtenu est constitué par des tablettes brillantes fondant à 46°, très solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther acétique.

ANALYSE.

Substance : 0,1403 —N : 8cc,6 à 17° (147 m/m,5—18°

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N$
N %	6,94	6,77

Benzoate de n-amyle.

On fait un mélange de :

3 gr. 9 d'alcool amylique normal,
7 gr. 5 de pyridine, dans 7 gr. de benzène.

Dans ce mélange, on verse, goutte à houtte, 7 gr. 5 de chlorure de benzoyle, dilués dans 7 gr. de benzène. La masse s'échauffe, et il se précipite du chlorhydrate de pyridine. Le mélange est versé sur de la glace, après décantation, on lave deux fois avec de l'acide chlorhydrique à 10 % pour éliminer la pyridine. Le produit est lavé une dernière fois avec une solution de carbonate de potassium ; après décantation, on lave à l'eau et on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Le benzène est chassé par distillation dans le vide. En distillant ensuite le résidu et fractionnant, le benzoate d'amyle passe à 137°-138° sous 15 %.

Par suite d'un accident, l'éther obtenu a été perdu et nous n'avons pu en faire l'analyse.

Ethoxyméthyl-n-butylcétone

$C^2H^5—O—CH^2—CO—(CH^2)^3—CH^3$.

L'éthoxyméthyl-n-butylcétone est liquide et bout à 79° sous 18 %. Cette cétone possède une odeur assez agréable ; elle est a peine soluble dans l'eau.

ANALYSE.

Substance : 0,1506—CO^2 : 0,3683 —H^2O : 0,1509

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^2$
C %	66,70	66,62
H %	11,24	11,19

Nous avons caractérisé la fonction cétone, par transformation en oxime et en semicarbazone.

Oxime de l'éthoxyméthyl-n-butylcétone

$$C^2H^5O—CH^2—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—C^4H^9(n).$$

Cette oxime se prépare par l'action de l'hydroxylamine sur l'éthoxyméthyl-n-butylcétone. Une molécule de cétone est traitée par 1,6 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,4 mol. de carbonate de potassium. On dissout séparément le

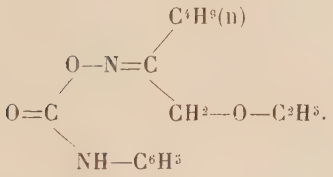
carbonate de potassium et le chlorhydrate d'hydroxylamine dans le moins d'eau possible. La solution de carbonate alcalin est ensuite versée dans la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et on ajoute la cétone au mélange. On chauffe au bain-marie pendant une heure; après refroidissement la masse est épuisée trois fois à l'éther, lavée avec un peu d'eau, puis sèchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé par distillation et on obtient l'oxime comme résidu. Cette oxime distille très bien à 125° sous 17 m/m sous forme d'un liquide incolore, assez dense.

ANALYSE

Substance : 0,1058—N : 9cc,25 à 18° (740 m/m. — 20°)

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{17}NO^2$
N %	9,75	9,81

Phényluréthane de l'oxime



Une molécule d'oxime est traitée par 1,1 mol. d'isocyanate de phényle. Le mélange s'échauffe au bout de peu de temps, puis se prend en masse. Après vingt-quatre heures, la masse est épuisée à l'éther de pétrole 40°-60°. On laisse refroidir, puis les cristaux déposés sont essorés et lavés à l'éther de pétrole glacé, jusqu'à disparition de l'odeur d'isocyanate de phényle. Après avoir fait recristalliser deux fois dans l'éther de pétrole, on dissout une dernière fois dans ce solvant et on filtre à chaud. Par refroidissement il se dépose de longues aiguilles blanches, brillantes, fondant à 50°, très solubles dans l'alcool et l'éther.

ANALYSE.

Substance : 0,1020 —N : 9cc,25 à 17° (743 m/m —18°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{22}O^3N^2$
N %	10,20	10,09

Semicarbazone de l'éthoxyméthyl-n-butylcétone

$$C^2H^5—O—CH^2—C(=N—NH—CO—NH^2)—C^4H^9\ (n)$$

Cette semicarbazone se prépare par l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur la cétone, en présence d'acétate de sodium. 4 gr. de cétone sont mélangés à 2 gr. 8 de chlorhydrate de semicarbazide (excès de 10 %). On ajoute ensuite 17 gr. d'acétate de sodium, en solution aqueuse à 25 %. Le mélange est agité ; la précipitation commence au bout d'une demi-heure. On refroidit à 0°, le précipité est essoré et purifié par deux cristallisations dans l'alcool à 90°. La semicarbazone fond à 99° ; elle forme des paillettes blanches, brillantes, lisses au toucher. Très solubles dans l'alcool absolu, le benzène et l'éther acétique, peu solubles dans l'éther ordinaire.

ANALYSE.

Substance : 0,0892 — N : 15cc,7 à 18° (746 m/m.5—20°)

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$
N %	20,96	20,93

Nous avons enfin essayé de dédoubler l'éthoxyméthyl-n-butylcétone dans l'espoir d'obtenir la cétone-alcool ou la cétone halogénée correspondante. Un essai effectué au moyen de l'acide bromhydrique fumant ne nous a donné aucun résultat concluant, et il en a été de même en remplaçant l'acide bromhydrique par l'acide iodhydrique. Dans les deux cas on obtient, surtout à chaud, des produits résineux qui se décomposent quand on cherche à les distiller.

Condensation du chlorure d'éthoxyacétyle avec l'iodure de zinc-isoamyle.

Préparation du dérivé organo-métallique mixte du zinc. — La préparation s'effectue dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant et placé dans un bain de chlorure de calcium chauffé à 90°.

Pour 32 gr.2 de chlorure on introduit dans le ballon :

Iodure d'isoamyle.....	80 gr.
Couple zinc-cuivre.....	56 gr.
Ether acétique.....	12 gr.
Benzène sec	22 gr.

Au bout d'une heure et demie la réaction est terminée ; on laisse refroidir et on ajoute 22 gr. de benzène. L'excès de couple est séparé, puis lavé avec une quantité de benzène égale à celle déjà ajoutée.

Action du chlorure d'acide sur l'iodure de zinc-isoamyle.

Dans l'iodure de zinc-isoamyle, refroidi à 0°, on fait tomber, goutte à goutte, le chlorure d'acide additionné de son poids de benzène. La durée de la condensation est de trois quarts d'heure. Au bout de deux heures, tout dégagement d'oxyde de carbone a cessé, et on ne perçoit plus d'odeur de chlorure d'acide. On décompose par l'eau, en refroidissant toujours à 0°. Après addition d'acide sulfurique à 20 % pour dissoudre l'oxyde de zinc, on agite avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Le produit est lavé au bicarbonate de potassium, à l'eau, et sèché sur le sulfate de sodium anhydre. La distillation est effectuée, d'abord à la pression atmosphérique, et on recueille ainsi une première fraction passant à 30°-32°. Celle-ci est constituée par du méthylbutane prove-

nant de l'excès de dérivé organo-métallique. Après avoir chassé le benzène, on distille dans le vide et on obtient les fractions suivantes :

35°- 60°	sous 43 m/m	6 gr. 9
60°- 75°	» »	28 gr. 8
75°-105°	» »	8 gr.
105° 125°	» »	20 gr. 6
125°-155°	» »	9 gr. 8

Il est resté dans le ballon 5 gr. d'un produit goudronneux brun, non distillable.

Les deux premières fractions renferment l'oxyde d'éthyle et de méthylpentyle.

Oxyde d'éthyle et de méthylpentyle

$$C^2H^5-O-(CH^2)^3-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3.\end{matrix}$$

Ce corps a été purifié par un chauffage de deux heures, au bain-marie, avec une solution aqueuse de potasse à 25 %. On agite fréquemment, pendant toute la durée du chauffage, ensuite, après décantation, on lave à l'eau, à l'acide sulfurique très étendu et on sèche sur le carbonate de potassium.

L'oxyde d'éthyle et de méthylpentyle est un liquide incolore, bouillant à 68° sous 67 m/m ou à 137°, à la pression atmosphérique.

ANALYSE.

Substance : 0,1711—CO^2 : 0,4617—H^2O 0,2111

Trouvé		Calculé pour $C^8H^{18}O$	
C %	73,60	C %	73,77
H %	13,82	H %	13,94

Le rendement en oxyde est de 30 %.

Le deuxième point correspond à la cétone : l'éthoxyméthylhexanone. Celle-ci bout à 82°-83° sous 9 m/m,5 et se forme avec un rendement de 16 %.

Nous avons caractérisé cette cétone en préparant la semicarbazone correspondante, qui fond à 89°. Cette cétone n'est autre que celle décrite par Sommelet (1). Elle a pour formule ;

$$C^2H^5O—CH^2—CO—CH^2—CH^2—CH\begin{matrix}\nearrow CH^3\\ \searrow CH^3\end{matrix}$$

Condensation du chlorure d'éthoxyacétyle avec l'iodure d'heptyle normal.

Préparation de l'iodure d'heptyle. — Ce corps a déjà été obtenu par Cross (2). Nous avons utilisé pour sa préparation la méthode suivante :

L'alcool heptylique placé dans un ballon est traité par un courant d'acide iodhydrique gazeux et bien sec. La masse ne tarde pas à s'échauffer, on achève la réaction en chauffant le mélange au bain-marie bouillant. Le produit de la réaction est soumis au traitement habituel et sèché sur le chlorure de calcium. L'iodure d'heptyle distille à 91° sous 16 m/m,5.

Préparation de l'iodure de zinc-heptyle. — Nous avons utilisé pour la préparation de ce dérivé la méthode générale que nous avons déjà indiquée, en prenant les proportions suivantes, pour 25 gr. de chlorure d'acide :

Iodure d'heptyle.....	55 gr.
Couple zinc-cuivre.....	35 gr.
Acétate d'éthyle absolu.....	7 gr. 5.
Toluène sec.....	15 gr.

Ces proportions correspondent à un excès de 25 % en dérivé organo-métallique. Le mélange est chauffé à 115° au bain de chlorure de calcium. La durée de la préparation de l'iodure de zinc-heptyle est d'environ deux heures.

---

(1) Sommelet. *Thèse de Paris*, 1906.
(2) Cross. — *Lieb. Ann.* 1894.

Action de l'iodure de zinc-n-heptyle sur le chlorure d'éthoxyacétyle.

Nous avons effectué quatre essais de condensation dans différentes conditions, en vue d'obtenir la cétone correspondante. Aucun de ces essais ne nous a donné de cétone.

Dans les trois premiers essais nous avons employé 33 % de dérivé organo-métallique en excès.

1er Essai. — Nous avons opéré à 0°, en versant le chlorure, dilué dans son volume de toluène, dans le dérivé organo-métallique mixte. La durée de la condensation a été d'une heure et quart. On laisse le produit de la réaction pendant deux heures dans la glace, puis on l'abandonne à la température ordinaire. L'odeur de chlorure d'acide ayant disparu on décompose par l'eau.

2e Essai. — Le 2e essai a été effectué dans le mélange réfrigérant glace-sel, sans sortir le ballon du mélange réfrigérant, et en opérant très lentement. La durée du séjour dans le mélange réfrigérant a été de vingt-quatre heures ; le produit fut ensuite placé pendant vingt-quatre heures dans la glace fondante.

3e Essai. — Le chlorure d'acide a été versé, goutte à goutte, à travers un serpentin refroidi dans le mélange réfrigérant glace-sel, dans le dérivé organo-métallique, refroidi également à l'aide du même mélange.

4e Essai. — Dans ce dernier essai, nous n'avons employé qu'un excès de 15 % de dérivé organo-métallique, par rapport au chlorure d'acide.

Dans tous les cas nous avons effectué la décomposition du produit de la réaction suivant la méthode habituelle, mais en ayant soin d'opérer dans le mélange glace-sel et avec beaucoup de précautions. La décomposition terminée, on traite par l'acide sulfurique à 20 %, puis on agite avec une solution de sulfate d'ammoniaque. On lave avec une solution de bicarbonate de potassium, puis à l'eau, enfin on sèche sur le sulfate de sodium d'anhydre. Le toluène est chassé dans le vide.

Nous avons opéré sur chaque essai un certain nombre de fractionnements, dans le but de rechercher la cétone. En fait nous n'en avons trouvé dans aucun cas. Les produits fournis par les divers essais ont alors été réunis et en effectuant 5 séries de fractionnements, dont le dernier en présence d'argent métallique en poudre, nous avons obtenu finalement deux portions : l'une bouillant à 46° sous 8 m/m et la seconde, à 72°-73° sous la même pression.

Le premier produit n'est autre que de l'éthoxyacétate d'éthyle. L'identification a été effectuée par transformation en amide fusible à 82°.

Oxyde d'éthyle et de n-octyle

$C^2H^5—O—(CH^2)^7CH^3$.

Cet oxyde forme le second produit obtenu, bouillant à 72°-73° sous 8 m/m. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSE.

Substance : 0,1413—CO^2 : 0,3923 – H^2O : 0,1781

	Trouvé		Calculé pour $C^{10}H^{22}O$
C %	75,72	C %	75,87
H %	14,10	H %	14,02

Ce corps a déjà été obtenu par Moslinger. (1)

Le rendement en oxyde atteint 60 % par rapport au chlorure d'acide employé.

(1) M. Moslinger. *Liebig Ann.* 185 p. 57.

CHAPITRE II.

RADICAUX CYCLIQUES.

Jusqu'ici M. Blaise et ses élèves n'avaient préparé que des dérivés organo-zinciques mixtes à radicaux acycliques. Nous avons donc dû chercher à obtenir ceux qui correspondent aux radicaux cycliques. L'expérience nous a d'abord prouvé qu'il était impossible d'arriver à faire réagir le couple zinc-cuivre sur les dérivés halogénés, même iodés, du noyau benzénique. Nous avons alors songé à préparer les dérivés organo-zinciques mixtes à radicaux cycliques par double décomposition entre un dérivé organo-magnésien et le chlorure de zinc. On obtient ainsi d'excellents résultats et la réaction de double décomposition présente quelques particularités intéressantes.

Le chlorure de zinc nécessaire a été employé en solution éthérée.

Une molécule de chlorure de zinc est dissoute dans deux molécules d'éther. Nous avons utilisé pour cette réaction du chlorure de zinc pur, fondu jusqu'à fusion tranquille, puis introduit aussitôt dans un flacon bien sec et taré. L'éther utilisé était de l'éther absolu, dont les dernières traces d'humidité avaient été éliminées par un séjour prolongé sur du sodium en fils.

L'addition de l'éther au chlorure de zinc fondu produit un léger échauffement de la masse et cet échauffement persiste jusqu'à disparition complète du chlorure de zinc. Il est indispensable de bien utiliser, pour la préparation, les proportions que nous avons indiquées, car, en ajoutant trop d'éther, l'excès de ce dissolvant surnage et nous avons remarqué que

cet excès correspondait précisément à l'éther que l'on ajoute en plus des proportions d'une molécule de chlorure de zinc pour deux molécules d'éther. Au contraire, en ajoutant moins d'éther, il reste du chlorure de zinc non dissous.

Ces phénomènes très particuliers de la dissolution du chlorure de zinc dans l'éther absolu montrent qu'il s'agit, non pas d'une simple dissolution, mais d'une véritable combinaison. Il se forme, selon toute vraisemblance, un éthéro-chlorure de zinc, peu soluble dans l'éther absolu, et dont la formule est semblable à celle de l'éthéro-iodure de magnésium :

$$(C^2H^5)^2O\begin{matrix}Cl\\ \\ Zn\end{matrix}\begin{matrix}Cl\\ \\ \end{matrix}O(C^2H^5)^2.$$

La solution éthérée de chlorure de zinc laisse déposer un léger précipité d'oxychlorure de zinc ; elle se conserve très bien en flacon soigneusement bouché et, pour l'usage, il suffit de décanter.

La réaction de l'éthéro-chlorure de zinc sur les dérivés organo-magnésiens est très vive. On opère de la manière suivante : le dérivé magnésien étant préparé dans les conditions habituelles, on le refroidit dans la glace puis, par le haut du réfrigérant et au moyen d'une ampoule à robinet protégée contre l'humidité, à l'aide d'un tube à chlorure de calcium, on laisse tomber goutte à goutte la solution éthérée de chlorure de zinc. On termine enfin la double décomposition par un chauffage à 40° au bain-marie. La proportion de chlorure de zinc employée est d'une molécule de chlorure de zinc réel pour une molécule de dérivé organo-magnésien.

Au cours de l'addition du chlorure de zinc, ou peu de temps après, on observe, lorsqu'on opère avec le bromure de phényl-magnésium, la formation d'un très abondant précipité cristallin. Nous avons donc d'abord cherché si le dérivé organo-zincique se trouvait contenu dans le précipité ou restait, au contraire, en dissolution. Pour séparer le liquide du solide, nous avons utilisé l'appareil suivant.

Le dérivé organo-métallique brut a été versé dans une allonge engagée dans une essoreuse et renfermant un tampon de coton de verre. La partie supérieure de l'allonge était fermée par un bouchon à deux trous. Dans l'un d'eux on pouvait introduire une ampoule à brome, et dans l'autre se trouvait un tube servant à amener un courant d'hydrogène pur et sec. Après filtration et lavage du solide au toluène sec, nous avons traité la partie liquide et la partie solide par le chlorure d'acétyle.

On constate que ce chlorure d'acide ne fournit avec le liquide d'essorage aucune réaction apparente et, après décomposition par l'eau, on recueille seulement de l'éther comme produit organique, ainsi qu'un peu de diphényle ayant pris naissance dans la préparation du dérivé organo-magnésien. Ce fait montre que le dérivé organo-zincique doit être contenu en entier dans le précipité. En effet, celui-ci ayant été mis en suspension dans le toluène sec, nous avons ajouté goutte à goutte du chlorure d'acétyle et, après décomposition par l'eau, nous avons obtenu de l'acétophénone avec un rendement de 80 % par rapport au poids de bromobenzène dont nous étions parti.

Poussant plus loin nos recherches, nous avons soumis à l'analyse le précipité cristallin qui se forme par l'action du chlorure de zinc sur le bromure de phényl-magnésium. Pour isoler ce précipité, nous avons utilisé un appareil analogue à celui qui a été décrit ci-dessus, mais en remplaçant l'allonge par un tube préalablement étranglé à la soufflerie, de manière à former un chapelet d'ampoules. L'ampoule inférieure étant remplie de coton de verre et l'appareil purgé d'air, à l'aide d'un courant d'hydrogène pur et sec, on introduit la masse pâteuse et on essore. La double décomposition avait été faite au moyen de solutions parfaitement limpides, résultat facile à atteindre par simple décantation. Le précipité contenu dans les ampoules a été ensuite lavé à l'éther absolu, puis séché dans un courant d'hydrogène sous faible pression. Sacrifiant les ampoules supérieures et inférieures, on choisit une ampoule médiane qu'on sépare à l'aide de

deux traits de lime. On introduit aussitôt l'ampoule dans une fiole à tarer et on pèse. En pesant ensuite l'ampoule vide, on a, par différence, le poids de substance.

DOSAGE D'HALOGÈNES.

Substance : 1,0748 — $13^{cc}9$ NO^3Ag $\frac{N}{10}$ — 0,2594 $P^2O^7Mg^2$

	Trouvé	Calculé pour $MgZnCl^2BrC^{14}H^{25}O^2$
(Cl+Br) %	32,53	32,38
Mg %	4,96	5,23

DOSAGE DU ZINC PAR ÉLECTROLYSE.

Substance : 1,1394 Zn déposé 0,1578

	Trouvé	Calculé pour $MgZnCl^2BrC^{14}H^{25}O^2$
Zn %	13,85	14,06

Etant données les grandes difficultés que présente une telle analyse, ces résultats concordent remarquablement avec la formule :

$$(C^2H^5)^2O\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} Mg \\ Cl \quad Cl \end{matrix}\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}O(C^2H^5)^2.Br{-}Zn{-}C^6H^5.$$

Il est assurément très difficile d'affirmer qu'il s'agit d'une véritable combinaison d'éthéro-chlorure de magnésium et de bromure de zinc-phényle. Nous pensons cependant qu'il en est bien ainsi, car l'analyse montre que des lavages prolongés à l'éther absolu ne modifient pas la composition du précipité. Nous avons, d'autre part, vérifié que la décomposition du précipité par l'eau donne exclusivement du benzène et de l'éther comme produits organiques.

Après avoir étudié la formation des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc à radicaux cycliques, nous avons fait divers essais ayant pour but de déterminer les meilleures conditions expérimentales de leur emploi en vue de la synthèse des corps à fonction cétonique. Nous avons employé dans ces essais le chlorure d'acétyle, comme chlorure d'acide, et le bromure de zinc phényle, comme dérivé organo-métal-

lique. L'expérience nous a montré que les meilleurs résultats sont obtenus en opérant de la manière suivante :

Le dérivé organo-magnésien est d'abord préparé dans les conditions ordinaires en employant :

Bromobenzène..	50 gr. (1 molécule)
Ether absolu....	100
Magnésium	8,2 (1 at. + 10 %).

Au moyen d'une ampoule à brome on ajoute alors goutte à goutte 90 gr. d'éthéro-chlorure de zinc (soit une molécule de chlorure de zinc réel).

L'addition de l'éthéro-chlorure doit se faire assez rapidement et en refroidissant le moins possible dans l'eau glacée. On peut arriver ainsi à éviter la formation immédiate du précipité et on ajoute aussitôt 150 gr. de toluène sec.

Le précipité se forme bientôt et l'on a soin d'agiter constamment, de manière à l'obtenir sous forme de poudre fine. On chasse alors l'éther, en chauffant à 25° au bain-marie, dans le vide, et on arrête au moment où le toluène commence à distiller. Il est nécessaire de chasser l'éther pour éviter les réactions secondaires signalées par M. Blaise (1) et, d'autre part, il faut éviter d'élever trop la température, sans quoi le précipité se prend en masse. Il suffit alors de laisser tomber goutte à goutte dans le dérivé organo-métallique 25 gr. de chlorure d'acétyle dissous dans 50 gr. de toluène sec. On maintient la température au voisinage de 20° en ayant soin de bien agiter constamment.

En traitant le produit de la réaction dans les conditions habituelles, on obtient de l'acétophénone avec un rendement de 80 %, ainsi qu'un peu de diphényle.

Les conditions opératoires ayant été ainsi bien déterminées, nous avons procédé à l'étude de l'action du chlorure d'éthoxyacétyle sur le bromure de zinc-p-tolyle.

---

(1) E. E. Blaise. *C. R.* — t. 139. — p. 1211, et *C. R.* — t. 140. — p. 661.

Action de chlorure d'éthoxyacétyle sur le bromure de zinc-p-tolyle.

Nous avons opéré sur :

137 gr. de p-bromotoluène,
20 gr. de magnésium,
137 gr. d'éther absolu.

Le bromure est versé d'un coup sur le magnésium.

La réaction s'amorce rapidement. On l'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et on l'achève au bain-marie. On introduit alors 238 gr. d'éthéro-chlorure de zinc préparé en dissolvant une molécule de chlorure de zinc fondu dans deux molécules d'éther absolu. On refroidit et on agite de manière à avoir une masse bien pulvérulente, puis on ajoute un poids de toluène double de celui du bromure, soit 274 gr. L'éther est chassé à basse température, dans le vide, pour éviter l'agglomération du précipité.

On condense ensuite avec 61 gr. de chlorure d'éthoxyacétyle dilué dans son volume de toluène sec. L'opération s'effectue d'abord à 0° dans la glace, en agitant énergiquement puis on abandonne à la température ambiante après avoir ajouté les dernières gouttes de chlorure d'acide. Il se produit ainsi une légère élévation de température qui détermine une réaction complète. Celle-ci est terminée au bout de deux heures et demie environ.

On décompose alors par l'eau ; on lave à l'acide sulfurique à 20 %, au sulfate d'ammoniaque et au bicarbonate de potassium puis, après avoir séché sur le sulfate de sodium anhydre, on chasse le toluène, par distillation dans le vide, au bain-marie.

En fractionnant le produit obtenu en partant de 334 gr. de chlorure d'acide, on recueille les fractions suivantes :

90°-110°, 15 %.....	3 gr. 8
110°-144°, »	13 gr. 9
144°-152°, »	135 gr.

152°-164°, 15 %	101 gr.
164°-190°, »	16 gr.
Résidu	92 gr.

Il est à remarquer que cette réaction ne fournit pas d'éther-oxyde, qui eut été, dans le cas particulier, l'oxyde d'éthyle et de p-méthylbenzyle.

Les portions 144°-152°, 152°-164°, 164°-190° donnent un abondant dépôt cristallin, constitué par du ditolyle. Ce dernier prend naissance dans la préparation du dérivé organo-magnésien.

La purification de la cétone présente des difficultés, son point d'ébullition étant voisin de celui du ditolyle. Nous avons opéré de la manière suivante.

Après avoir essoré les cristaux, on dissout le produit dans deux fois son volume d'alcool absolu et on refroidit à — 80° dans un mélange d'anhydride carbonique et d'acétone.

Après avoir amorcé avec un cristal de ditolyle, on essore et, après quatre opérations identiques, on élimine 62 gr. de ditolyle. Pour identifier ce dernier, nous l'avons purifié par cristallisation dans l'éther et nous avons obtenu des cristaux fondant à 119°, distillant à 147°,5 sous 10‰,5.

ANALYSE.

Substance : 0,1849 —CO^2 : 0,6229 —H^2O : 0,1383

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{14}$
C %	91,92	92,26
H %	8,36	7,74

Malgré les soins apportés à la séparation du ditolyle, il nous a été impossible d'obtenir directement la cétone absolument pure, comme le montrent les résultats analytiques.

Ethoxyméthyl-p-tolylcétone

$C^2H^5—O—CH^2—CO—C^6H^4—CH^3$ (4).

Cette cétone constitue un liquide assez épais, à odeur non désagréable, bouillant à 135° sous 9‰,5.

Elle se forme avec un rendement de 37 %.

Mais pour l'obtenir pure, nous avons dû passer par l'intermédiaire de la semicarbazone. La semicarbazone est ensuite traitée par deux fois son poids d'acide chlorydrique concentré, additionné de son volume d'eau. On chauffe une demi-heure au bain-marie et on épuise à l'éther. Après lavage à l'eau et au bicarbonate de potassium, on lave de nouveau à l'eau et on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. On distille enfin, après avoir chassé l'éther.

ANALYSE.

Substance : 0,1686 — CO^2 : 0,4583 — H^2O : 0,1197

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$
C %	74,14	74,12
H %	7,94	7,92

Semicarbazone de l'éthoxyméthyl-p-tolylcétone

$$C^2H^5—O—CH^2—C(=N—NH—CO—NH^2)—C^6H^4—CH^3\ (4)$$

9 gr. de cétone passant à 137-140° sous 9‰ ont été traités par 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans quatre fois leur poids d'acétate de sodium à 33 %. Après vingt-quatre heures, on essore, on lave à l'alcool glacé et on purifie par deux cristallisations dans l'alcool absolu bouillant.

La semicarbazone se présente sous la forme de beaux cristaux brillants. Elle est soluble dans l'alcool, presque insoluble dans les autres dissolvants organiques.

ANALYSE.

Substance : 0,0872 — N : 14cc,65 à 16° (749‰,8 — 18°,5)

Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N^3$
19,16	19,20

P-nitro-phénylhydrazone de l'éthoxyméthyl-p-tolylcétone

$$C^2H^5—O—CH^2—C(=N—NH—C^6H^4—NO^2(4))—C^6H^4—CH^3\,(4).$$

A une molécule de cétone on ajoute une molécule plus 10 % de para-nitro-phénylhydrazine dissoute dans un léger excès d'acide acétique cristallisable.

Après deux jours, on a un dépôt rouge, cristallin, qu'on essore et lave à l'acide acétique glacial. La para-nitro-phénylhydrazone est insoluble dans les dissolvants usuels, on la sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Elle fond à 80°.

ANALYSE.

Substance : 0,1094 — N : 13cc,2 à 16° (745 mm,5 — 20°,5)

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{19}O^3N^3$
N %	13,68	13,45

Oxime de l'éthoxyméthyl-p-tolylcétone

$$C^2H^5—O—CH^2—C(=N—OH)—C^6H^4—CH^3\,(4).$$

4 gr. 2 de cétone (une molécule) sont ajoutés aux solutions mélangées de 6 gr. 9 (une molécule plus 60 %) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 6 gr. 9 (une molécule plus 40 %) de carbonate de potassium.

Après avoir préparé les solutions aqueuses concentrées de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de potassium séparément, on verse peu à peu le carbonate alcalin dans le chlorhydrate d'hydroxylamine, puis on ajoute la cétone.

On chauffe le mélange au bain-marie pendant une heure un quart et on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, on dissout le résidu dans son volume d'éther de pétrole 40°-60°, on filtre et on fait cristalliser par refroidissement dans la glace. On essore les cristaux et on les lave à l'éther de pétrole glacé.

L'oxime cristallise en paillettes et fond à 57°. Ces cristaux sont très solubles dans le benzène, dans l'alcool et l'éther ordinaire.

ANALYSE.

Substance : 0,1703 — N : 11cc,1 à 18° (744 mm,3 — 20°,5)

	Trouvé	Calcule pour $C^{11}H^{15}O^2N$
N %	7,30	7,30

Ethoxymétyl-p-tolyl-éthyl-carbinol

$$C^2H^5O-CH^2-\underset{\displaystyle C^6H^4CH^3\ (4)}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C^2H^5$$

Nous avons entrepris la préparation de ce corps dans le but d'obtenir l'aldéhyde éthyl-p-tolylacétique, par application de la méthode décrite par M. Sommelet (1).

On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant :

11 gr. 5 de magnésium,
100 gr. d'éther absolu,

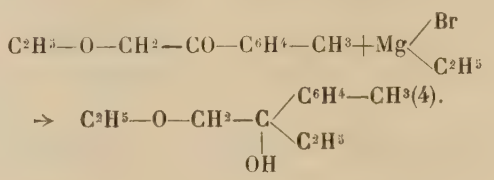
et on ajoute 50 gr. de bromure d'éthyle.

On amorce la réaction en chauffant légèrement, puis quand la réaction se ralentit, on chauffe une demi-heure environ au bain-marie, à une douce ébullition. On refroidit alors et on ajoute, au moyen d'une ampoule à robinet, la cétone diluée dans son poids d'éther absolu. On opère dans la glace fondante. L'addition de chaque goutte de cétone provoque une sorte de crépitement. Au bout de deux heures, on décompose par l'eau, on lave à l'acide sulfurique à 20 %, à l'eau, au bicarbonate de potassium et on sèche sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, on distille dans le vide. On recueille d'abord les fractions suivantes :

85° — 95°	53 mm	6 gr. 1
95° — 115°	»	1 gr. 3
115° — 125°	»	1 gr. 1

(1) M. Sommelet. *Thèse de Paris.*

Puis, en continuant la distillation dans un bon vide, on obtient, après plusieurs fractionnements, un point net à 139° sous 9%. A cette température distille un alcool tertiaire qui est l'éthoxyméthyl-p-tolyl-éthyl-carbinol



Le rendement en ce dernier corps atteint 61 %.

On obtient enfin un très faible résidu, constitué par une trace de ditolyle provenant de la cétone mise en œuvre.

Nous avons été conduit à penser que la fraction bouillant à 85°-95° sous 53%, devait être constituée par de l'éthoxydiéthyl-carbinol et, afin de vérifier cette hypothèse, nous avons essayé de transformer le produit brut en diéthylacétaldéhyde, suivant la méthode de M. Sommelet (1).

2 gr. 5 d'alcool sont traités par leur poids d'acide oxalique anhydre (une molécule d'alcool pour deux d'acide oxalique). On chauffe deux heures au bain d'huile à 110° dans un ballon muni d'un tube condenseur. On reprend par l'eau, puis, après avoir épuisé à l'éther et séché sur du sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther et on distille le résidu. On obtient ainsi une aldéhyde bouillant à 117°-118° sous la pression atmosphérique et donnant une semicarbazone fusible à 93°. Ce point de fusion est précisément celui qu'a indiqué M. Sommelet pour la semicarbazone de l'aldéhyde diéthylacétique (1).

La formation de l'éthoxydiéthylcarbinol ne semble pouvoir être expliquée que de la manière suivante : ce corps prendrait naissance aux dépens d'une très faible quantité d'éthoxyacétate de p-crésyle renfermé dans la cétone mise en œuvre. On sait, en effet, que les dérivés magnésiens à radicaux cycliques s'oxydent très rapidement à l'air avec for-

(1) Sommelet — *Thèse de Paris* (1906) page 69.

mation de phénols. Le p-crésol provenant de cette origine, se trouverait ensuite éthérifié par le chlorure d'éthoxyacétyle lors de la condensation de ce chlorure avec le bromure de zinc p-tolyle.

Ethoxyméthyl-p-tolyl-éthyl-carbinol

Ce corps constitue un liquide bouillant à 130° sous 9‰.

ANALYSE.

Substance : 0,2018 — CO^2 : 0,5600 — H^2O : 0,1739

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{20}O^2$
C %	75,20	74,94
H %	9,51	9,68

Il est vraisemblable, d'après ce résultat analytique un peu fort en carbone, que le carbinol renferme lui aussi une trace de p-ditolyle qu'il est impossible d'éliminer.

Transformation du carbinol en aldéhyde éthyl-p-tolyl-acétique.

A une molécule d'alcool tertiaire on ajoute deux molécules d'acide oxalique anhydre. On introduit le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant et on chauffe au bain d'huile, pendant quatre heures, à 120°. Après avoir laissé refroidir, la masse est reprise par l'eau. On épuise à l'éther, ensuite on lave la solution éthérée au bicarbonate de potassium, puis à l'eau, et on sèche cette solution sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé par distillation au bain-marie et le résidu est fractionné dans le vide. On obtient ainsi les fractions suivantes :

50° — 60° sous 8‰,
60° — 70° »
70° — 103° »
103° — 107° »

Par redistillation on obtient l'aldéhyde éthyl-p-tolyl-acétique pure bouillant à 104° sous 8‰.

Les portions inférieures sont constituées par de l'oxalate d'éthyle. Celui-ci a été caractérisé par transformation en oxamide.

Le rendement en aldéhyde est de 66 %.

Aldéhyde éthyl-p-tolyl-acétique

(4) $CH^3—C^6H^4—CH(C^2H^5)—COH$.

ANALYSE.

Substance : 0,1852 — CO^2 : 0,5527 — H^2O : 0,1462

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}O^{14}O$
C %	81,39	81,43
H %	8,83	8,70

Azine de l'aldéhyde éthyl-p-tolyl-acétique

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH^3—C^6H^4—CH—CH=N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^3—C^6H^4—CH—CH=N \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C^2H^5. \end{array}$$

4 gr. d'aldéhyde éthyl-p-tolyl-acétique sont mélangés dans un petit ballon avec 1 gr. 8 d'hydrate d'hydrazine à 50 % (excès de 20 %). La réaction produit une élévation de température en même temps que le tout se prend en masse. Après avoir essoré, on lave à l'eau, on sèche dans le vide sulfurique et on fait recristalliser dans l'éther de pétrole 40°-60°. On obtient ainsi de belles aiguilles, fondant à 63° en subissant un commencement de décomposition.

ANALYSE.

Substance : 0,1675 — N : $13^{cc},4$ à 17° — ($746^{m/m},9$ — 19°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{28}N^2$
N %	8,95	8,76

Semicarbazone

$$(4)\ CH^3—C^6H^4—\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}—CH=N—CO—NH—NH^2.$$

3 gr. d'aldéhyde sont traités par 2 gr. 5 de chlorhydrate de semicarbazide en solution dans quatre fois son poids d'acétate de sodium à 33 %. La semicarbazone se forme très rapidement et après une heure et demie tout est pris en masse. On essore, on lave à l'eau et on fait recristalliser deux fois dans l'alcool additionné de quelques gouttes d'eau et légèrement tiédi. Les cristaux sont lavés à l'alcool refroidi à 0°. Ils se présentent sous forme de paillettes brillantes, peu solubles dans l'éther ordinaire, insolubles dans l'éther de pétrole et le benzène.

ANALYSE.

Substance : 0,1004 —N : 16cc,8 à 16°,5 — (747 mm,9 — 18°,5)

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{17}N^3$
N %	19,03	19,21

P-nitro-phénylhydrazone

$$CH^3-C^6H^4-\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}-CH=N-NH-C^6H^4-NO^2\ (4).$$

4 gr. d'aldéhyde (une molécule) sont ajoutés à une solution de 4 gr. 2 (une molécule plus 50 %) de p-nitro-phénylhydrazine dans l'acide acétique cristallisable.

Au bout de vingt-quatre heures on essore les cristaux déposés, on les lave à l'alcool refroidi à 0° et on fait recristalliser dans l'alcool à 95°, additionné de quelques gouttes d'eau.

On obtient ainsi de petits cristaux de couleur jaune gomme gutte, fondant à 104° et peu solubles dans l'alcool.

ANALYSE.

Substance : 0,0786 —N : 9cc,85 à 18° (745 mm,8 — 20°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{19}O^2N^3$
N %	14,18	14,17

Oxime de l'aldéhyde-éthyl-p-tolyl-acétique

$$(4)\ CH^3-C^6H^4-\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}-CH=N-OH.$$

A deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine dissoutes dans le moins d'eau possible, on mélange une solution concentrée de carbonate de potassium renfermant une molécule de ce sel, puis on ajoute une molécule d'aldéhyde et on chauffe six heures au bain-marie. On essore ensuite et on fait cristalliser l'oxime dans l'éther de pétrole 20°-40°. On obtient ainsi des cristaux blancs, très nets, se présentant sous forme d'aiguilles, fondant à 70°, solubles dans l'alcool et l'éther ordinaire.

ANALYSE.

Substance : 0,1586 — N : 11^{cc},4 à 18° (750 ‰ — 19°)

Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{15}O\,N$
N % 8,12	7,92

DEUXIÈME PARTIE

VARIATION DU RADICAL DE LA FONCTION ÉTHER-OXYDE.

Afin d'étudier l'influence de ce radical sur la marche de la réaction, nous avons choisi, comme matières premières, un acide à radical acyclique : l'acide isobutoxyacétique, et un acide à radical cyclique : l'acide phénoxyacétique.

CHAPITRE I.

Acide isobutoxyacétique. Sa condensation avec les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

Acide isobutoxyacétique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \\ CH^3 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup CH—CH^2—O—CH^2—COOH.$$

Nous avons préparé cet acide, qui était inconnu, par l'action du chloracétate d'isobutyle sur l'isobutylate de sodium et saponification ultérieure.

Le chloroacétate d'isobutyle avait déjà été obtenu par Steinlen (1).

(1) Steinlen — *Central Blatt*, 1897 II p. 1659.

Nous l'avons préparé en faisant agir l'acide monochloracétique sur l'alcool isobutylique, en présence d'acide sulfurique, suivant la méthode habituelle. Par distillation dans le vide, on sépare l'alcool isobutylique en excès et on recueille ce qui passe à 77°5 sous 19%. Nous avons fait agir ensuite cet éther sur l'isobutylate de sodium.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 400 gr. d'alcool isobutylique auquel on ajoute par petites portions 30 gr. de sodium. La réaction est complétée par chauffage au bain de chlorure de sodium.

98 gr. de chloracétate d'isobutyle, en solution dans la moitié de leur poids d'alcool isobutylique, sont ajoutés peu à peu dans l'isobutylate de sodium refroidi dans la glace. Il faut éviter un trop grand refroidissement qui amènerait la cristallisation en masse de l'isobutylate de sodium. La réaction s'achève en chauffant au bain-marie pendant une heure. On procède immédiatement à la saponification, qu'on effectue au moyen de la potasse en solution concentrée à 50 %, en ayant soin d'ajouter une molécule et demie de potasse pour chaque molécule d'éther à saponifier. On chauffe ensuite au bain-marie pendant une heure et demie.

La masse est ensuite additionnée de 175 gr. d'eau, de manière à dissoudre presque tout le chlorure alcalin formé, et l'alcool est éliminé par distillation dans le vide, au bain-marie. On ajoute ensuite un excès d'acide sulfurique à 50 %. La couche d'acide qui vient surnager est séparée et on épuise la liqueur aqueuse trois fois à l'éther. La solution éthérée est elle-même lavée avec le moins d'eau possible (l'acide étant soluble dans l'eau), puis on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. L'acide étant avide d'eau, il est pratiquement très difficile de le dessécher complètement.

Par distillation à la pression atmosphérique on élimine l'éther, puis on distille dans le vide. Il passe d'abord une portion aqueuse et l'acide distille ensuite à 118°-119° sous 16%, ou à 105°-106° sous 8%.

Le rendement en acide est de 77 %.

Cet acide est un liquide visqueux, assez soluble dans l'eau.

TITRAGE.

Substance : 1,2310 — 18cc,7 NaOH $\frac{N}{2}$

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{12}O^3$
P. M.	131,7	132,1

Isobutoxyacétate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \diagdown \\ \quad CH—CH^2—O—CH^2—CO^2C^2H^5. \\ \diagup \\ CH^3 \end{matrix}$$

Cet éther s'obtient en éthérifiant l'acide isobutoxyacétique pur au moyen de l'alcool éthylique absolu et de l'acide sulfurique. C'est un liquide incolore très mobile, possédant une odeur agréable de fruits, bouillant à 69° sous 10%.

ANALYSE.

Substance : 0,1335 — CO^2 : 0,2932 — H^2O : 0,1207

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^3$
C %	59,80	59,96
H %	10,12	10,07

Isobutoxyacétate de sodium.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \diagdown \\ \quad CH—CH^2—O\quad CH^2—CO^2Na. \\ \diagup \\ CH^3 \end{matrix}$$

5 gr. d'acide, en suspension dans 15 gr. d'eau, sont neutralisés avec de la soude à 25 %, à la touche, en se servant du tournesol comme indicateur. On évapore à sec, et après avoir repris par l'alcool additionné de quelques gouttes d'eau, on filtre à chaud. Par refroidissement on obtient une agglomération de beaux cristaux incolores.

ANALYSE.

Substance : 0,9781. Le chauffage à 110° ne modifie pas le poids du creuset. SO^4Na^2 = 0,4562.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{11}O^3Na$
Na %	15,22	14,95

Isobutoxyacétate de cuivre

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2-O-CH^2-CO^2\right)^2Cu,\ 2H^2O.$$

4 gr. d'acide sont neutralisés par de la soude à 25 %, en utilisant le tournesol comme indicateur. D'autre part, on dissout 2 gr. 7 de sulfate de cuivre dans 30 gr. d'eau, puis on filtre. On verse l'acide neutralisé dans le sulfate et il se forme instantanément un précipité. Au bout d'une heure et quart de repos, on essore, puis on lave à l'eau jusqu'à disparition de louche par addition de chlorure de baryum. Le sel étant soluble dans l'alcool, nous avons utilisé cette propriété pour le purifier par cristallisations dans un mélange de 30 gr. d'alcool ordinaire et de 20 gr. d'eau.

ANALYSE.

Substance : 0,9856. Chauffée à 110°. Perte de poids : 0,0994. Oxyde de cuivre 0,1241.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^6Cu+2H^2O$
H^2O %	10,07	9,97
Cu %	19,8 (Sel anhydre)	19,52 (Sel anhydre)

Isobutoxyacétate de calcium

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2-O-CH^2-CO^2\right)^2Ca,\ 3H^2O.$$

On dissout 4 gr. d'acide dans un mélange de 15 gr. d'eau et de 15 gr. d'alcool ordinaire ; puis on ajoute, peu à peu, 4 gr. de carbonate de calcium et le produit est chauffé au bain-marie jusqu'à ce que tout dégagement d'acide carbonique ait disparu. Après filtration il se dépose par refroidissement de longues aiguilles de sel.

ANALYSE.

Substance : 0,7148. Chauffée à 110°. Perte de poids : 0,1117. Le reliquat, calcinée avec acide sulfurique, laisse un résidu $CaSO^4$ = 0,2686.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^6Ca+3H^2O$
H^2O %	15,63	14,84
Cu %	13,12 (Sel anhydre)	12,93 (Sel anhydre)

Chlorure d'isobutoxyacétyle

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH^2—O—CH^2—COCl.$$

Nous avons préparé ce chlorure au moyen du chlorure de thionyle, en employant un excès de 25 % de ce dernier, soit :

100 gr. d'acide,
140 gr. de $SOCl^2$.

La chloruration s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant. L'opération a lieu à 40°-55° et cette température est maintenue pendant trois heures. On laisse ensuite refroidir, puis on distille. La première distillation s'effectue dans un simple ballon à tubulure latérale et au bain marie. Le chlorure d'acide se décompose, en effet, avec une grande facilité, aussi doit-on opérer la distillation à la plus basse température et dans le meilleur vide possibles. Dans toutes nos opérations, nous avons effectué la distillation à l'aide de deux trompes accouplées et le produit distillé était recueilli dans un ballon placé dans un mélange réfrigérant. Pendant la distillation, on recueille tout ce qui passe, en chauffant au bain-marie, de 40° à 42°. Il se produit alors une augmentation de pression qui oblige à interrompre.

Cette portion est ensuite redistillée dans un ballon muni d'une colonne puissante et l'on constate que la distillation s'effectue alors sans la moindre décomposition.

On obtient ainsi deux portions. La première bout à 26° sous 12% et donne à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSE.

Substance : 0,2177—18^{cc} NO^3Ag $\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^{11}O\,Cl$
Cl %	29,3	28,95

Le rendement est de 18 %.

Ce corps est, d'autre part, facilement décomposable par l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde

formique et de l'alcool isobutylique ; ce n'est donc autre chose que l'oxyde d'isobutyle et de chlorométhyle, qui a pris naissance par décomposition du chlorure d'acide avec dégagement d'oxyde de carbone.

$$C^4H^9-O-CH^2-CO-Cl = C^4H^9-O-CH^2Cl+CO$$

Il est remarquable que cette décomposition se produise au cours même de la préparation. Comme d'ailleurs le chlorure d'acide pur bout sans aucune décomposition, celle ci doit être imputée vraisemblablement à la présence de traces d'impuretés métalliques renfermées dans le chlorure de thionyle et qui agiraient d'une manière catalytique.

La deuxième fraction fournie par la distillation est le chlorure d'isobutoxyacétyle. Ce corps constitue un liquide mobile, à odeur suffocante, bouillant à 48° sous 10%. Le rendement est de 58 %.

ANALYSE.

Substance : 0,2177 — 14cc,6 NO^3Ag $\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{11}O^2Cl$
Cl %	23,77	23,55

Quant au résidu laissé par la première distillation au bain-marie, nous avons cherché à en déterminer la nature. Le résidu a été repris par l'eau, puis épuisé à l'éther. La solution éthérée, débarrassée des produits acides par agitation avec une solution de bicarbonate de potassium, a donné, après élimination de l'éther, un corps neutre bouillant à 89°-90° sous 10%.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

ANALYSE.

Substance : 0,1852 — CO^2 : 0,4313 — H^2O : 0,1759

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3$
C %	63,51	63,78
H %	10,62	10,71

D'autre part, par saponification au moyen de la potasse, on obtient de l'acide isobutoxyacétique bouillant à 112° sous 13‰ et de l'alcool isobutylique dont la phényluréthane fond à 86°. On a donc affaire à de l'isobutoxyacétate d'isobutyle, qui ne peut résulter que d'une décomposition profonde et irrégulière.

Amide isobutoxyacétique

$C^4H^9—O—CH^2—CO—NH^2$.

Par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'isobutoxyacétyle on obtient très aisément cette amide.

8 gr. de chlorure d'acide sont versés peu à peu dans 25 gr. d'ammoniaque ordinaire. On opère dans un flacon qui est agité constamment dans la glace. Au bout d'une heure, on épuise trois fois à l'éther, et après avoir décanté et séché la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre on chasse l'éther au bain-marie. On fait ensuite cristalliser l'amide dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Elle se présente sous forme d'aiguilles blanches, fines, brillantes, que l'on sèche d'abord à l'air puis dans le vide.

Elles fondent à 78° et sont très solubles dans l'alcool et l'éther acétique.

ANALYSE.

Substance : 0,1551 — N : 15^{cc} à 17° (741‰4 — 11°)

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{13}O^2N$
N %	10,84	10,71

Anilide isobutoxyacétique

$(CH^3)^2CH—CH^2—O—CH^2—CO—NH—C^6H^5$.

Nous avons opéré sur 5 gr. de chlorure d'acide, que nous avons traités par 6 gr. 2 d'aniline pure et sèche, en solution éthérée, suivant la méthode habituelle.

Après avoir dissous le chlorhydrate d'aniline par addition d'eau, la solution éthérée est lavée avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potassium. Enfin, on lave avec un peu d'eau et on

sèche sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, l'anilide cristallise. On purifie par trois cristallisations successives dans l'éther de pétrole 40°-60°.

Pure, cette anilide se présente sous forme de fines aiguilles blanches, fondant à 45°, très solubles dans l'éther ordinaire et dans l'alcool.

ANALYSE.

Substance : 0,2061 —N : 12cc,55 à 18° (746 m/m, 5 — 20°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N$
N %	6,85	6,77

P-toluide isobutoxyacétique

$C^4H^9—O—CH^2—CO—NH—C^6H^4—CH^3$ (4).

Ce corps se prépare par l'action de la paratoluidine sur le chlorure d'isobutoxyacétyle.

5 gr. de chlorure d'acide, dissous dans 12 gr. d'éther, sont versés dans 7 gr. de paratoluidine (deux molécules plus 10 % en excès) en solution dans 15 gr. d'éther absolu, en opérant comme pour l'anilide. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool et filtration sur du noir animal, on fait cristalliser une dernière fois dans l'éther de pétrole 20°-40°. On obtient ainsi des cristaux enchevêtrés, légèrement teintés de jaune et fondant à 43°. Ces cristaux sont très solubles dans l'éther acétique.

ANALYSE.

Substance : 0,1670 — N : 9cc,6 à 17° (743 m/m — 21°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2N$
N %	6,46	6,35

Phénylhydrazide isobutoxyacétique

$C^6H^5—NH—NH—CO—CH^2—O—C^4H^9$.

Une molécule d'acide isobutoxyacétique est mélangée avec une molécule et demie de phénylhydrazine. On chauffe pen-

dant deux heures au bain d'huile à 120°. Par refroidissement, il se forme des cristaux que l'on traite par l'éther absolu pour dissoudre l'excès de phénylhydrazine. Ces cristaux, essorés, sont purifiés par deux cristallisations dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole. Les aiguilles très fines qu'on obtient ainsi fondent à 92°.

Elles sont très solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole, solubles dans l'éther ordinaire.

ANALYSE.

Subtance : 0,813 — N : 13cc,8 à 16° (746 m/m — 15°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2N^2$
N %	12,75	12,64

Condensation du chlorure d'isobutoxy-acétyle avec l'iodure de zinc-éthyle.

Nous avons préparé le dérivé organo-métallique suivant la méthode habituelle, en chauffant pendant vingt-cinq minutes, au bain de chlorure de calcium, à 90°, un mélange de :

Iodure d'éthyle.....	83 gr.
Couple zinc-cuivre.....	74 gr.
Acétate d'éthyle absolu	16 gr.
Benzène	32 gr.

Après refroidissement et addition d'une quantité de benzène égale à la première, on laisse refroidir et on transvase dans un autre ballon, où l'on introduit le chlorure d'acide.

On emploie 65 gr. de ce dernier dilué au préalable dans son volume de benzène. La solution de chlorure est ajoutée peu à peu au dérivé organo-métallique placé dans un mélange réfrigérant glace-sel. Les dernières gouttes de chlorure d'acide produisent un léger dégagement gazeux, analogue à celui qui prend naissance dans la condensation de l'iodure de zinc-éthyle avec le chlorure d'éthoxyacétyle.

Après avoir laissé le ballon, muni d'une colonne desséchante à chlorure de calcium, pendant dix-huit heures dans le mélange réfrigérant, on décompose par l'eau et on dissout l'oxyde de zinc, par addition d'acide sulfurique à 20 %, on décante, on lave à l'eau, au sulfate d'ammoniaque, au bicarbonate de potassium et on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé le benzène sous pression légèrement réduite on rectifie dans un bon vide.

On obtient ainsi, après plusieurs fractionnements, deux corps définis, dont l'un est l'éther-oxyde, et l'autre, la cétone.

Oxyde de propyle et d'isobutyle

$(CH^3)^2CH-CH^2-O-CH^2-CH^2-CH^3$.

Cet oxyde constitue un liquide mobile, à odeur assez agréable, presque insoluble dans l'eau, bouillant à 103°-106° sous la pression atmosphérique. Le rendement en oxyde est de 10 %.

ANALYSE.

Substance : 0,1554 — CO^2 : 0,4108 — H^2O : 0,1906

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{16}O$
C %	72,10	72,35
H %	13,72	13,89

Isobutoxyméthyl-éthylcétone

$(CH^3)^2CH-CH^2-O-CH^2-CO-C^2H^5$.

Cette cétone est liquide. Elle bout à 68°-69° sous 13‰ et se forme avec un rendement de 46,5 %.

ANALYSE.

Substance : 0,1612 — CO^2 : 0,3930 — H^2O : 0,1611

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^2$
C %	66,49	66,62
H %	11,18	11,19

Outre l'oxyde et la cétone, la réaction donne naissance à une proportion notable de produits supérieurs, d'où il nous a été impossible d'extraire aucun corps défini.

Semicarbazone de l'isobutoxyméthyl-éthylcétone

$$C^4H^9—O—CH^2—C(=N—NH—CO—NH^2)—C^2H^5.$$

3 gr. 5 de cétone, sont traités par la quantité théorique, plus 10 %, de chlorhydrate de semicarbazide, en présence d'acétate de sodium à 33 % en léger excès. Au bout de vingt-quatre heures, la semicarbazone est complètement précipitée. Après avoir essoré et lavé à l'eau, on fait cristalliser deux fois dans l'alcool additionné de quelques gouttes d'eau, en évitant de chauffer au-delà de 30°. On obtient une poudre cristalline fondant à 72°, soluble dans l'éther ordinaire, très peu soluble dans l'éther de pétrole.

ANALYSE.

Substance : 0,0920 — N : 17cc,35 à 19° (740mm,3 — 22°)

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$
N %	20,91	20,93

Oxime de l'isobutoxyméthyl-éthylcétone

$$C^4H^9—O—CH^2—C(=N—OH)—C^2H^5.$$

A une dissolution aqueuse de 2 gr. 4 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 2 gr. de carbonate de potassium, on ajoute 4 gr. de cétone, puis on chauffe au bain-marie pendant une heure. Après avoir laissé refroidir et épuisé à l'éther, on lave à l'eau la solution éthérée et on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre.

L'éther étant chassé par distillation, l'oxime reste sous forme d'un liquide huileux. Pour l'obtenir pure, on la distille dans le vide. Elle bout à 116°-117° sous 14mm en donnant un liquide incolore.

ANALYSE.

Substance : 0,2167 — N : 17cc,3 à 18° (745mm,5 — 20°)

	Trouvé	Calcule pour $C^8H^{17}O^2N$
N %	8,96	8,82

Réduction de l'isobutoxyméthyl-éthylcétone. — 150 gr. d'alcool éthylique absolu et 10 gr. de cétone sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On ajoute ensuite, assez rapidement, 15 gr. de sodium et on chauffe au bain-marie pour en déterminer la dissolution totale. L'alcool est alors chassé dans le vide et le résidu repris par l'eau. On épuise trois fois à l'éther, puis la solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur le carbonate de potassium. On chasse l'éther, puis on distille avec une forte colonne. Plusieurs fractionnements sont nécessaires pour arriver à séparer l'alcool formé. Le rendement est d'ailleurs mauvais.

Isobutoxyméthyl-éthyl-carbinol

$$C^4H^9-O-CH^2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-C^2H^5.$$

Ce corps constitue un liquide incolore, bouillant à 72°-73° sous 14%.

ANALYSE.

Substance : 0,1612 — CO^2 : 0,3869 — H^2O : 0,1773

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{18}O^2$
C %	65,46	65,69
H %	12,31	12,41

Réduction de l'oxime de l'isobutoxyméthyl-éthylcétone. — Pour améliorer le rendement en oxime, nous avons opéré dans des conditions différentes de celles qui ont été indiquées antérieurement.

Après avoir fait une dissolution aqueuse et concentrée de 25 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, on y ajoute 40 gr. d'une solution de potasse à 50 %, puis 20 gr. de cétone. Le tout est ensuite additionné d'alcool méthylique, jusqu'au moment où l'on obtient un mélange homogène. On chauffe au bain-marie, à reflux, pendant trois heures, puis, l'alcool méthylique est chassé par distillation au bain-marie. Le résidu est épuisé deux fois à l'éther et la solution éthérée est lavée à l'eau, puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre.

On sépare l'éther de l'oxime par distillation.

Deux fractionnements donnent 26 gr. 8 d'oxime passant à 117°, 14%.

Réduction.

On introduit dans une fiole conique 16 gr. d'oxime, 10 gr. d'eau et 25 gr. d'acide acétique cristallisable.

On ajoute peu à peu 230 gr. d'amalgame de sodium à 4 %, en maintenant la température à 40° environ. Cette température est celle qui convient le mieux. En effet, nous avons effectué des essais de réduction à différentes températures, et nous avons remarqué qu'à température plus élevée il se forme plus d'ammoniaque. Au contraire, à une température inférieure à 40°, la réduction est incomplète.

L'acide acétique neutralise peu à peu la soude provenant de la décomposition de l'eau par l'amalgame. Il est important, en effet, d'opérer en milieu neutre ou légèrement acide. Lorsque la première dose d'amalgame est complètement épuisée, on ajoute à nouveau 25^{cc} d'acide acétique, 10 gr. d'eau et 230 gr. d'amalgame.

L'opération est répétée sept fois en tout, ce qui représente sept fois la quantité théorique d'hydrogène. On ajoute ensuite un excès de potasse caustique et on entraîne par la vapeur d'eau, en ayant soin d'utiliser un grand réfrigérant à boules. Les produits basiques entraînés se condensent avec l'eau. Le distillat est neutralisé au tournesol par l'acide chlorhydrique, puis épuisé à l'éther, qui entraîne en dissolution les produits neutres.

La solution aqueuse est évaporée à sec, au bain-marie, dans le vide. Le résidu solide est repris par l'alcool absolu pour éliminer le chlorhydrate d'ammoniaque insoluble. On filtre, puis la solution alcoolique est évaporée à sec. Le résidu est redissous dans l'eau et la solution est additionnée de potasse caustique, pour remettre les bases en liberté. On épuise de nouveau à l'éther et la solution éthérée est séchée sur carbonate de potassium anhydre.

Par distillation à la pression atmosphérique on obtient deux bases : 19 gr. de l'une, bouillant à 62°-63°, et 14 gr. de l'autre, distillant à 167°.

Ces poids correspondent à 54 gr. d'oxime mise en œuvre.

TITRAGE DE LA PREMIÈRE BASE.

Substance : 0,3692 — 9cc,8 H^2SO^4 $\frac{N}{2}$

	Trouvé	Calculé pour $C^4H^{11}N$
P.M.	73.	75.

Il nous restait à identifier cette butylamine. Le point d'ébullition que nous avons observé concorde exactement avec celui qui est indiqué pour la butylamine secondaire. Nous avons complété l'identification par transformation en urée. L'urée observée fond à 168°,5, comme celle qui dérive de la butylamine secondaire (1).

Il est très intéressant de voir que l'action de l'agent d'hydrogénation n'a pas porté seulement sur la fonction oxime, mais encore sur la fonction éther-oxyde. Le dédoublement ne peut, en effet, s'être produit que de la manière suivante :

$$(CH^3)^2CH—CH^2—O—CH^2—C\begin{matrix}C^2H^5\\ \diagup\\ \diagdown\\ N—OH\end{matrix} + H^6 = (CH^3)^2CH—CH^2OH$$
$$+ H^2O + CH^3—CH(NH^2)—CH^2—CH^3$$

et l'on doit retrouver l'alcool isobutylique parmi les produits neutres entraînés par la vapeur d'eau au cours de l'isolement des bases. En fait, on constate que ces produits neutres sont constitués exclusivement par de l'alcool isobutylique, bouillant à 107°-108°, et que nous avons caractérisé par transformation en phényluréthane. Celle-ci fond à 85°5-86°. Nous avons vérifié que le point de fusion (80°) indiqué pour cette phényluréthane (2) est inexact.

1 — Isobutoxy — 2 — Aminobutane

$$(CH^3)^2CH - CH^2—O—CH^2—\underset{\diagdown\,NH^2}{CH}—C^2H^5.$$

Ce corps constitue la seconde base et c'est le produit normal de la réduction. Cette base est un liquide assez épais,

---

(1) Hofmann — *Berichte*. 7. p. 513.
(2) Mylius. *Berichte*. 5, p. 973.

peu soluble dans l'eau, bouillant à 167° sous la pression atmosphérique. Son odeur se rapproche de celle de la pipéridine.

TITRAGE.

Substance : 1,0141 — $14^{cc},1$ H^2SO^4 $\frac{N}{2}$

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{19}ON$
P. M.	144.	145.

ANALYSE.

Substance : 0,1694 — CO^2 : 0,4113 — H^2O : 0,2035

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{19}ON$
C %	66,22	66,12
H %	13,44	13,18

Sulfate de l'1-isobutoxy-2-aminobutane

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2-O-CH^2-\underset{\displaystyle NH^2}{\underset{|}{C}H}-CH^2-CH^3\right)^2 H^2SO^4.$$

Nous avons préparé ce sel en neutralisant exactement 2 gr. 5 de la base par l'acide sulfurique quart normal, à la touche, au tournesol. Par évaporation à sec et deux recristallisations dans l'éther acétique additionné de quelques gouttes d'alcool absolu, on l'obtient sous forme de paillettes incolores.

ANALYSE.

Substance : 0,5147. Chauffée à 110°; pas de perte de poids. $BaSO^4$: 0,3053.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{40}O^6N^2S$
SO^4H^2 %	24,91	25,2

Benzamide de l'1-isobutoxy-2-aminobutane

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2-O-CH^2-CH-CH^2-CH^3 \quad \searrow NH-CO-C^6H^5.$$

Cette amide s'obtient par l'action du chlorure du benzoyle sur la base. A 2 gr. de la base additionnés de 30^{cc} de soude

normale et refroidis dans la glace, on ajoute peu à peu 2 gr. de chlorure de benzoyle, en ayant soin d'agiter constamment. Lorsque l'odeur de chlorure a disparu complètement, la liqueur restant alcaline, on épuise à l'éther, on lave la solution éthérée à l'acide chlorhydrique très étendu, puis à l'eau et on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Par distillation de l'éther, l'amide reste comme résidu. Cette amide, qui fond à température peu élevée, est très difficile à purifier par cristallisation dans les divers dissolvants. Aussi est-il préférable de la distiller.

Elle passe à 206° sous 19‰ et fond à 40°.

ANALYSE.

Substance : 0,2108 —N : 10cc,8 à 17° (746‰5 — 17°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{23}O^2N$
N %	5,79	5,61

Picrate de l'1-isobutoxy-2-aminobutane

$C^4H^9—O—CH^2-CH(NH^2)C^2H^5.C^6H^3N^3O^6$.

L'acide picrique réagit sur l'isobutoxy-2-aminobutane en donnant le picrate correspondant. On dissout 1 gr. 6 d'acide picrique dans 16 gr. de benzène et, d'autre part, 1 gr. de base dans 5 gr. du même dissolvant. On mélange les deux solutions. Le picrate cristallise sous forme de belles paillettes jaune citron, fondant à 101°, solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau.

ANALYSE.

Substance : 0,0784 —N : 10cc, 4 à 17° (747‰,4 — 18°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{22}O^7N^4$
N %	15,02	15,01

Isobutoxy-sec. butyl-urée

$$NH^2-CO-NH-CH\begin{cases}CH^2—O—C^4H^9\\C^2H^5.\end{cases}$$

2 gr. de base sont neutralisés exactement par de l'acide sulfurique très étendu ; à la solution obtenue on ajoute

1 gr. 4 de cyanate de potassium, dissous dans le moins possible d'eau. Après avoir laissé reposer deux heures, on évapore à sec, au bain-marie. Le résidu est repris par l'éther qui dissout l'urée. L'urée est purifiée ensuite par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole 20°-40°.

Paillettes brillantes, très solubles dans les dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole. Ce corps fond à 92°.

ANALYSE.

Substance : 0,1029 — N : 13cc,7 à 17° (746mm,5 — 17°)

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^{20}O^2N^2$
N %	15,06	14,92

Nous avons enfin essayé de préparer le chlorhydrate et le chloroplatinate de l'1-isobutoxy-2-aminobutane, mais, contrairement à notre attente, les corps obtenus ne correspondent nullement à cette base, mais bien à un aminobutanol. Ce fait tend à prouver qu'en milieu chlorhydrique, la fonction éther-oxyde de la base primitive s'hydrolyse facilement. Mal heureusement, les quantités de matière dont nous disposions étaient trop faibles pour que nous pussions songer à isoler l'aminobutanol :

$$HO-CH^2-CH(NH^2)-C^2H^5.$$

Chlorhydrate de l'aminobutanol

$$HO-CH^2-\underset{\displaystyle NH^2HCl}{\underset{|}{CH}}-C^2H^5$$

Ce sel a été obtenu en neutralisant la base par l'acide chlorhydrique étendu et évaporant à sec au bain-marie. En faisant cristalliser deux fois le résidu dans l'alcool absolu, on obtient de longues aiguilles blanches, très déliquescentes.

ANALYSE.

Substance : 0,3539 — 28cc,3 $NO^3Ag\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^4H^{12}ONCl$
Cl %	28,35	28,30

Chloroplatinate de l'aminobutanol

$(C^4H^{11}ON.HCl)^2PtCl^4.H^2O$.

Ce corps a été obtenu en mélangeant une solution de chlorhydrate d'isobutoxyaminobutane avec un excès de chlorure platinique en solution aqueuse. Le sel étant fortement soluble, même dans l'eau, nous l'avons fait recristalliser en refroidissant à 0° sa solution dans un mélange d'acide chlorhydrique étendu et d'alcool. Il y a encore hydrolyse de la fonction éther-oxyde dans ces conditions, ainsi que le montre le résultat analytique.

Lamelles jaunes, assez solubles dans l'eau et extrêmement solubles dans l'alcool. Ce corps fond à 189°-190° en se décomposant.

ANALYSE.

Substance : 0,5045—Perte de poids à 110° : 0,0633—Platine : 0,1657

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{26}O^3N^2Cl^6Pt$
H^2O %	3,09	3,15
Pt %	34,01	34,07

CHAPITRE II.

Condensation du chlorure de phénoxyacétyle avec les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

Le chlorure de phénoxyacétyle a déjà été préparé par Vandevelde (1). Nous avons essayé nous même de l'obtenir par l'action du trichlorure de phosphore, du perchlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sur l'acide phénoxyacétique. Avec le trichlorure de phosphore, le rendement ne dépasse guère 45 % ; il atteint 75 % par l'emploi du perchlorure de phosphore, et devient sensiblement théorique en utilisant le chlorure de thionyle. On traite 30 gr. d'acide par 30 gr. de chlorure de thionyle, ce qui représente un excès de 20 % de ce dernier. A froid, il n'y a pas réaction, et il faut chauffer le mélange vers 35°-45° pendant une heure et quart, au bain-marie. L'excès de chlorure de thionyle est chassé par chauffage au bain-marie dans le vide. On distille ensuite le chlorure dans un bon vide ; il bout à 111° sous 13‰.

Action du chlorure de phénoxyacétyle sur l'iodure de zinc-éthyle.

Nous avons effectué la préparation du dérivé organo-métallique dans les conditions ordinaires et déjà indiquées, en employant les proportions suivantes pour 79 gr. 5 de chlorure d'acide ;

(1) Vandevelde, *Central Blatt* 1898. I. 988.

Iodure d'éthyle.....	103 gr.
Couple zinc-cuivre.....	93 gr.
Acétate éthyle	19 gr.
Toluène.....	40 gr.

plus 40 gr. de ce même solvant, qu'on ajoute au dérivé organo-métallique avant de le décanter.

Les proportions indiquées ci dessus correspondent à un excès de 30 % en dérivé organo-métallique.

Le chlorure d'acide est ajouté goutte à goutte dans le dérivé organo-métallique, refroidi dans le mélange glace-sel. La durée de l'opération est d'une heure environ. On fait quatre opérations identiques, en maintenant quinze heures dans le mélange réfrigérant, vingt-quatre heures dans la glace et vingt-quatre heures à la température ambiante. On procède ensuite à la décomposition par l'eau, en maintenant la température à 0°. La couche toluénique supérieure est séparée par décantation, lavée au sulfate d'ammoniaque saturé, à l'eau et au bicarbonate de potassium additionné d'un peu d'hyposulfite de sodium. Après un dernier lavage à l'eau, on sèche et on chasse le toluène au bain-marie, dans le vide; enfin le résidu est fractionné dans le vide. Trois séries de fractionnements nous ont fourni deux portions :

La première (125 gr.) bout à 129°-131° sous 14‰, et la seconde (44 gr.) entre 175° et 200°.

Il reste enfin un résidu goudronneux notable (38 gr.).

La fraction supérieure donne, par dissolution dans l'éther absolu et refroidissement dans un mélange réfrigérant, un abondant dépôt cristallin. On purifie le corps solide par une nouvelle cristallisation dans l'éther absolu ; il fond alors à 56° et bout à 196° sous 13‰.

Comme, d'ailleurs, par saponification, il fournit de l'acide phénoxyacétique et du phénol, il est identique au phénoxyacétate de phényle, corps déjà connu (1). Sa formation n'en est pas moins assez curieuse, car elle met en évidence la formation du phénol aux dépens du groupement phénoxylé, dans

(1) Vandevelde *Central Blatt* 1898. I, p. 988.

des conditions où un tel dédoublement semble avoir peu de chances de se produire. Cependant il y a lieu de rapprocher cette réaction de celle qui se produit dans le cas du chlorure d'isobutoxyacétyle et qui fournit de l'isobutoxyacétate d'isobutyle.

Des eaux mères du phénoxyacétate de phényle nous avons pu isoler un deuxième corps solide, qui n'est autre que de l'acide phénoxyacétique, fondant à 96°.

Quant à la fraction inférieure obtenue dans la distillation, elle est constituée par la phénoxyméthyl-éthylcétone. Le rendement en cétone est de 41 %.

Il est à remarquer que, malgré des recherches spéciales effectuées dans ce but, il nous a été impossible d'isoler la moindre trace d'un éther-oxyde qui aurait dû être, dans le cas particulier, l'oxyde de phényle et de n-propyle.

Phénoxyméthyl-éthylcétone

$$C^6H^5—O—CH^2—CO—C^2H^5.$$

Ce corps constitue un liquide incolore, à odeur peu accentuée et légèrement phénolique, presque insoluble dans l'eau, bouillant à 129° sous 14$^{m}/_{m}$.

ANALYSE.

Substance : 0,1752 — CO^2 : 0,4689 — H^2O : 0,1160

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$
C %	72,98	73,13
H %	7,40	7,36

Semicarbazone de la phénoxyméthyl-éthylcétone

$$C^6H^5—O—CH^2—C(=N—NH—CO—NH^2)—C^2H^5.$$

A 4 gr. de cétone, on ajoute 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide en solution dans 12 gr. d'acétate de sodium à 33 %. Au bout de trois heures la précipitation commence. On essore au bout de vingt-quatre heures, et après lavages à l'eau,

à l'alcool à 95°, puis à l'alcool glacé, on obtient, après plusieurs cristallisations de gros cristaux blancs, fondant à 102°, peu solubles dans l'éther ordinaire, presque insolubles dans le benzène et insolubles dans l'éther de pétrole.

ANALYSE.

Substance : 0,0916 — N : 15cc,8 à 18° (739 m/m,7 — 21°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{15}O^2N^3$
N %	19,20	19,04

P-nitro-phénylhydrazone de la phénoxyméthyl-éthylcétone

$$C^6H^5—O-CH^2—C(=N—NH—C^6H^4—NO^2\ (4))—C^2H^5$$

A 4 gr. de cétone on ajoute 2 gr. 9 de p-nitrophénylhydrazine dissoute dans un excès d'acide acétique cristallisable. Au bout de vingt heures, il se dépose de belles aiguilles rouges, brillantes, à reflets violacés. On les fait recristalliser dans l'alcool à 95° et après avoir essoré on lave avec quelques gouttes d'alcool glacé. Ce corps fond à 153°.

ANALYSE.

Substance : 0,0923 — N : 11cc,8 à 17° (742 m/m,4 — 18°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{17}O^3N^3$
N %	14,29	14,08

Azine de la phénoxyméthyl-éthylcétone

$$C^6H^5—O—CH^2\diagdown\ \diagup C=N—N=C\ \diagup\diagdown CH^2—O—C^6H^5$$
$$C^2H^5\qquad\qquad\qquad\qquad C^2H^5$$

4 gr. de cétone sont additionnés de 2 gr. d'hydrate d'hydrazine à 50 %. Abandonnée à elle-même, la réaction est très lente. Au bout de trois semaines, le produit jaunit légèrement et, au bout de deux mois, il se dépose de belles aiguilles. On essore et, après avoir fait recristalliser dans l'éther de pétrole 20°-40°, on obtient, par évaporation spontanée, de

très belles aiguilles fondant à 72°, solubles dans l'alcool et l'éther ordinaire, ainsi que dans le benzène.

ANALYSE.

Substance : 0,1982 — N : 15cc,1 à 17° (755 mm,1 — 17°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{24}O^2N^2$
N %	8,66	8,66

Oxime de la phénoxyméthyl-éthylcétone

$$C^6H^5—O—CH^2—C(=N—OH)—C^2H^5.$$

On dissout 9 gr. 6 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le moins d'eau possible et on y ajoute 13 gr. 8 de carbonate de potassium, en solution aqueuse concentrée et 8 gr. de cétone.

Le mélange est chauffé au bain-marie, pendant trois heures, dans un ballon muni d'un long tube. Après trois épuisements à l'éther, et lavage avec quelques gouttes d'eau, on sèche la solution éthérée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé au bain-marie et l'oxime cristallise. Elle est purifiée par deux nouvelles cristallisations dans l'éther de pétrole 20°-40°. On obtient ainsi des aiguilles longues, très fines, très solubles dans l'éther ordinaire et l'alcool, solubles dans le benzène. Ces aiguilles fondent à 69°.

ANALYSE.

Substance : 0,1796 — N : 12cc,45 à 18° (745 mm — 20°)

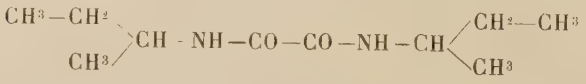
	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N$
N %	7,79	7,83

Le rendement en oxime étant très faible, nous avons cherché à déterminer la cause de ce fait et nous avons constaté qu'il est dû à un dédoublement considérable de la cétone phénoxylée avec production de phénol. Ce dernier a pu être isolé très facilement. Ce fait est à rapprocher de la formation du phénoxyacétate de phényle dans la condensation du chlorure de phénoxyacétyle avec l'iodure de zinc-éthyle et montre

avec quelle facilité le groupement phénoxylé est éliminé.

Nous avons observé encore le même fait en essayant de réduire l'oxime. La réduction a été conduite exactement comme dans le cas de l'oxime de l'isobutoxyméthyl-éthylcétone, mais elle nous a fourni exclusivement de la butylamine secondaire et du phénol, le groupement phénoxylé étant entièrement éliminé par réduction, aussi bien que par hydrolyse.

Di-sec-butyl-oxamide



On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 2 gr. 5 d'oxalate d'éthyle, auquel on ajoute peu à peu la base. La réaction dégage beaucoup de chaleur, on l'achève en chauffant au bain-marie, à l'ébullition, pendant un quart d'heure. Après avoir effectué une précipitation troublée dans l'alcool à 95°, on essore, on lave à l'alcool refroidi et on fait recristalliser à nouveau en dissolvant dans l'alcool et filtrant à chaud. Il se dépose de belles aiguilles blanches, fondant, par projection, vers 160° et se volatilisant aussitôt, presque insolubles dans l'éther de pétrole, légèrement solubles dans l'éther ordinaire et médiocrement solubles dans l'alcool.

ANALYSE.

Substance : 0,1524 — N : 19cc,2 à 17° (751 m/m, — 17°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2N^2$
N %	14,28	14,03

Nous avons enfin tenté, sans résultats, d'obtenir la β-éthylcoumarone, en traitant la cétone par l'acide sulfurique ou l'anhydride acétique. Nous n'avons obtenu que des produits de polymérisation et la faible quantité de produits distillables qui prenaient naissance ne nous a permis d'isoler aucun corps défini.

TROISIÈME PARTIE

VARIATION DU DEGRÉ DE SUBSTITUTION DE L'ATOME DE CARBONE ÉTHOXYLÉ.

CHAPITRE I.

Acide α-éthoxycaproïque
Condensation du chlorure d'acide correspondant avec l'iodure de zinc-éthyle.

Préparation de l'acide α-éthoxycaproïque.

Pour préparer cet acide, nous avons fait réagir l'éthylate de sodium sur l'α-bromocaproate d'éthyle. Ce dernier s'obtient lui-même, avec un rendement de 86 %, en bromant le chlorure de caproyle brut et versant le produit de la bromuration dans l'alcool. L'éther bromé bout à 95°-96° sous 9%.

On dissout 31 gr. de sodium dans 465 gr. d'alcool absolu, ce qui représente un excès de 15 % en éthylate alcalin, par rapport au poids de l'éther bromé employé.

L'éthylate est ensuité versé peu à peu dans 268 gr. d'α-bromocaproate d'éthyle, en solution dans la moitié de son poids d'alcool absolu. La réaction s'effectue d'abord en refroidissant, puis on la termine en chauffant au bain-marie à 90° pendant une heure et demie. Il est utile de ne pas dépasser cette température, sans quoi le liquide entre en ébullition et celle-ci s'effectue avec des soubresauts très violents dus

à la précipitation du bromure alcalin. On chasse ensuite l'alcool par distillation au bain-marie dans le vide et on ajoute au résidu 100 gr. d'eau. Après acidification au moyen de l'acide acétique, on épuise à l'éther; la solution éthérée est ensuite lavée avec une solution de bicarbonate de potassium et sèchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther ayant été distillé au bain-marie, on soumet le résidu à trois séries de fractionnements. On obtient ainsi :

1° Une fraction très abondante, bouillant à 87°-89° sous 13‰ : c'est l'éther éthoxycaproïque; le rendement est de 72 %.

2° Une fraction très faible, passant à 149° sous 7‰.

Malgré la faible quantité de ce second produit, nous avons cherché à en déterminer la nature.

L'analyse a donné les résultats suivants ;

ANALYSE.

Substance : 0,1363 — CO^2 : 0,3372 — H^2O : 0,1247

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{30}O^4$
C %	67,47	67,08
H %	10,25	10,56

La formule $C^{16}H^{30}O^4$ serait celle de l'$\alpha\alpha'$-di n-butylsuccinate d'éthyle.

Le produit est d'ailleurs saponifiable et fournit un acide liquide. Celui-ci, chauffé avec de l'anhydride acétique, donne un anhydride bouillant mal vers 175°-180° sous 9‰ et transformable par l'action de l'aniline en un acide phénylamidé solide, formant de petits cristaux brillants et fondant à 154°. Un dosage d'azote dans ce corps a donné les résultats suivants :

ANALYSE.

Substance : 0,2132 — N : 9^{cc},3 à 16°,5 (751‰ — 17°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{27}O^3N$
N %	4,94	4,60

Il est donc probable qu'il s'agit bien de l'acide di-n-butylsuccinique, mais la quantité de matière dont nous disposions était trop faible pour qu'il nous fut possible de pousser

nos recherches plus loin. La formation de cet acide s'explique d'ailleurs aisément : il se formerait aux dépens de deux molécules d'éther bromé dont les atomes d'élément halogène seraient éliminés par l'éthylate alcalin.

Enfin, il y a lieu de remarquer qu'au cours même de la préparation de l'éther éthoxycaproïque, cet éther se trouve saponifié partiellement, de telle sorte que les eaux mères de l'éther, acidifiées, fournissent une quantité notable d'acide α-éthoxycaproïque.

Acide α-éthoxycaproïque

$CH^3—(CH^2)^3—CH\ (O—C^2H^5)—COOH.$

Cet acide résulte de la saponification de son éther.

Une molécule d'éther éthoxycaproïque est traitée par une molécule et quart de potasse aqueuse à 50 % et on termine la saponification au bain-marie. On chasse ensuite l'alcool au bain-marie dans le vide, et l'acide est mis en liberté par addition d'acide chlorhydrique. Après épuisement à l'éther, on sèche la solution sur le sulfate de sodium anhydre, l'éther est éliminé par distillation au bain-marie, on fractionne ensuite l'acide dans le vide. La distillation ne laisse qu'un faible résidu. Le rendement en acide α éthoxycaproïque est sensiblement théorique.

L'acide α-éthoxycaproïque constitue un liquide incolore, bouillant très bien à 124°,5 sous 10‰.

TITRAGE.

Substance : 1,1092 — 13cc,9 : NaOH $\frac{N}{2}$

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^3$
P. M.	159,6	160,1

α-Ethoxycaproate d'éthyle

$CH^3—(CH^2)^3—CH\ (O—C^2H^5)CO^2C^2H^5.$

Cet éther s'obtient pur en éthérifiant l'acide pur au moyen de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique. C'est un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 93° sous 16‰.

ANALYSE.

Substance : 0,1405 — CO^2 : 0,3282 — H^2O : 0,1354

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3$
C %	63,70	63,79
H %	10,78	10,71

α-Ethoxycaproate de calcium

$$\left(\begin{array}{l}CH^3(CH^2)^3CH-CO^2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad O-C^2H^5\end{array}\right)^2 Ca, 2H^2O.$$

Le sel de calcium de l'acide éthoxycaproïque se prépare par double décomposition. On neutralise 8 gr. d'acide à l'aide d'une solution de soude à 20 %. D'autre part, on dissout 3 gr. de carbonate de calcium dans l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction neutre au tournesol. Ces deux solutions sont mélangées et le tout est abandonné pendant vingt-quatre heures. Après avoir essoré la masse cristalline, on lave à l'eau glacée jusqu'à disparition de toute trace de chlorure dans les eaux de lavage et on sèche à l'air.

ANALYSE.

Substance : 0,7839. Chauffée à 110°. Perte de poids : 0,0637. Le résidu traité par l'acide sulfurique et calciné laisse un poids de 0,2686 de SO^4Ca.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{30}O^6Ca,2H^2O$
H^2O %	8,12	9,10
Ca % (Sel anhydre)	11,03	(Sel anhydre) 11,19

Le déficit en eau doit être vraisemblablement dû à ce que le sel est légèrement efflorescent.

α-Ethoxycaproate de cuivre

$$\left(\begin{array}{l}CH^3(CH^2)^3CH-CO^2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad O-C^2H^5\end{array}\right)^2 Cu.$$

4 gr. d'acide sont neutralisés exactement par la soude à 20 %. On ajoute à la solution 4 gr. 4 de sulfate de cuivre dissous dans 35 gr. d'eau. Il se produit un précipité pâteux, vert foncé, qui, au bout de vingt-quatre heures, prend

une texture cristalline. On broie le produit avec de l'eau et, après l'avoir essoré, on le lave jusqu'à élimination de toute trace de sulfate. On sèche à l'air.

ANALYSE.

Substance : 1,0064 sel anhydre. Le dosage de cuivre par électrolyse donne un dépôt de métal de 0,1688.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{30}O^6Cu$
Cu %	16,88	16,66

Chlorure d'α-éthoxycaproyle

$CH^3(CH^2)^3—CH(O—C^2H^5)—COCl.$

Nous avons préparé ce chlorure en partant de 180 gr. d'acide, que nous avons traités en deux portions successives de 90 gr. L'acide est introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On y ajoute ensuite 90 gr. de chlorure de thionyle. A froid, on ne constate aucune réaction. Le mélange est alors chauffé à 45°-55°, au bain-marie. Au bout de deux heures, la réaction est achevée ; on laisse refroidir et on distille le chlorure.

Le chlorure d'éthoxycaproyle bout très bien, sans décomposition, à 69° sous 9%.

Le rendement en chlorure est de 92 %.

ANALYSE.

Substance : 0,3511 — $19^{cc},9$ $AgNO^3$ $\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{15}O^2Cl$
Cl %	19,83	19,94

Amide α-éthoxycaproïque

$$CH^3—(CH^2)^3—\underset{\displaystyle O—C^2H^5}{\underset{|}{CH}}—CO—NH^2.$$

On verse goutte à goutte, dans 15 gr. d'ammoniaque ordinaire 5 gr. de chlorure d'acide, en agitant constamment et en

refroidissant dans la glace. On essore et on lave à l'eau glacée employée par petites portions, car l'amide est soluble. Après avoir effectué une cristallisation troublée dans l'eau tiède, on fait une dernière cristallisation dans l'éther de pétrole 20°-40°.

L'amide cristallise sous forme de belles paillettes brillantes, fondant à 78°, solubles dans l'alcool et dans l'éther ordinaire.

ANALYSE.

Substance : 0,1850 — N : 14cc,7 à 17° (742mm,8 — 20°)

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{17}O^2N$
N %	8,93	8,82

Anilide α-éthoxycaproïque

$$CH^3(CH^2)^3-CH(O-C^2H^5)-CO-NH-C^6H^5.$$

3 gr.5 de chlorure d'acide, dissous dans 10 gr. d'éther absolu, sont versés goutte à goutte dans une solution de 4 gr.1 d'aniline, dans 15 gr. d'éther absolu. Le mélange est refroidi dans la glace et, quand toute odeur de chlorure d'acide a disparu, la masse est reprise par l'eau. La solution éthérée décantée, est lavée avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, et agitée ensuite avec une solution de bicarbonate de potassium, on la lave une dernière fois à l'eau et on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther et l'anilide se prend en masse. On la fait cristalliser deux fois dans l'éther de pétrole 20° 40°, par refroidissement de la solution à 0°, et on essore. On sèche à l'air, puis dans le vide sulfurique.

L'anilide cristallise en belles aiguilles, fondant à 57°, solubles dans l'alcool, l'éther ordinaire et l'éther acétique.

ANALYSE.

Substance : 0,1879 — N : 10cc,3 à 17° (740mm,8 — 20°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N$
N %	6,02	5,97

P-toluide α-éthoxycaproïque

$$CH^3—(CH^2)^3—CH(O—C^2H^5)—CO—NH—C^6H^4—CH^3.\ (4)$$

5 gr. 3 de chlorure d'acide, dilué dans 15 gr. d'éther absolu, sont ajoutés à une solution refroidie de 6 gr. 4 de paratoluidine dans 15 gr. d'éther absolu. On termine comme dans le cas de l'anilide. Malgré de nombreux essais, nous ne sommes pas parvenus à isoler directement le paratoluide cristallisé. Il est nécessaire de distiller d'abord. Ce corps distille très bien à 185° sous 9%, et le produit que l'on obtient ainsi cristallise et fond à 34°. Très soluble dans les dissolvants organiques.

ANALYSE.

Substance : 0,1670 — N : 9cc,6 à 17° (743 m/m — 21°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2N$
N %	6,46	6,35

Condensation du chlorure d'éthoxycaproyle avec l'iodure de zinc-éthyle.

Nous avons fait différents essais de condensation dans l'espoir d'arriver à obtenir l'éthoxybutanone, mais cet espoir a été déçu.

Le dérivé organo-métallique est préparé comme d'habitude, en employant les quantités suivantes :

Iodure d'éthyle	65 gr.
Couple zinc-cuivre	58 gr.
Acétate d'éthyle	12 gr.
Toluène sec	25 gr.

Dans les essais de condensation qui vont suivre, nous avons utilisé chaque fois 60 gr. de chlorure d'acide, ce qui correspond à un excès de 25 % en dérivé organo-métallique,

1. — Le chlorure d'acide, dilué de son volume de toluène, est ajouté goutte à goutte au dérivé organo-métallique plongé dans le mélange réfrigérant glace-sel. L'addition de chaque goutte de chlorure produit un bruit analogue à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau, et est accompagnée d'un dégagement gazeux. La durée de la condensation est d'une heure et quart. Le ballon est laissé dans le mélange réfrigérant jusqu'à disparition de l'odeur de chlorure d'acide, ce qui exige environ trois heures.

2. — Le chlorure d'acide refroidi à — 22° par son passage à travers un serpentin plongé dans un mélange de glace et de sel, est versé goutte à goutte dans le dérivé organo-métallique également refroidi. La condensation est faite très lentement et le ballon est laissé pendant douze heures dans le mélange réfrigérant.

3. — Le chlorure d'acide, refroidi à — 22° dans les mêmes conditions que pour l'essai précédent, est ajouté goutte à goutte à l'iodure de zinc-éthyle refroidi à — 80°, dans le mélange réfrigérant acide neige carbonique-acétone.

L'opération terminée, on laisse le mélange neige carbonique-acétone se réchauffer lentement. A la température de — 40° il se produit brusquement un dégagement gazeux abondant, accompagné de projection du produit de condensation.

Les produits de condensation obtenus dans ces trois essais ont été traités tous de la même manière et conformément aux indications qui ont été données à propos des réactions analogues mentionnées antérieurement.

Dans aucun cas il ne nous a été possible d'isoler la moindre trace de cétone. On obtient en effet deux produits seulement. L'un bout à 42°-44° sous 10%, et l'autre vers 85° sous la même pression. Le premier de ces corps est l'éthoxyheptane. Quant au second, nous avons pu l'identifier à l'éthoxycaproate d'éthyle ; en effet, traité par l'ammoniaque, il donne une amide fondant à 77°, point de fusion qui n'est pas modifié lorsqu'on mélange cette amide avec l'amide α-éthoxycaproïque.

3-Ethoxyheptane

$$CH^3—(CH^2)^3—CH\begin{cases}C^2H^5\\O—C^2H^5.\end{cases}$$

Cet oxyde se forme à partir du chlorure d'acide par le mécanisme que nous avons indiqué antérieurement. C'est un liquide mobile, presque insoluble dans l'eau, à odeur agréable, bouillant à 151° à la pression atmosphérique.

Il se forme avec un rendement de 60 %.

ANALYSE.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{20}O$
C %	74,86	74,94
H %	14.02	13,98

Iodo-3-heptane

$$CH^3(CH^2)^3—CHI—CH^2—CH^3.$$

Ce corps résulte du dédoublement de l'éthoxyheptane au moyen de l'acide iodhydrique. On fait passer dans l'oxyde un courant d'acide iodhydrique gazeux et sec ; on opère dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La réaction est ensuite terminée en chauffant au bain-marie, à l'ébullition, pendant un quart d'heure. Après avoir lavé le produit obtenu à l'eau et au bicarbonate de potassium additionné d'hyposulfite de sodium, on le sèche sur du chlorure de calcium. Par distillation, on sépare d'abord l'iodure d'éthyle, puis, le produit supérieur du dédoublement passe à 64°5 sous 8‰5. C'est l'iodo-3-heptane, qui se décompose assez rapidement, et qui distille légèrement coloré. On doit le conserver à l'abri de la lumière.

Le rendement en iodo-3-heptane est de 95 %.

ANALYSE.

Substance : 0,4113 — 18cc,2 $AgNO^3$ $\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{15}I$
I %	56,21	56,10

Heptanol-3

$$CH^3(CH^2)^3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH^2—CH^3.$$

Nous avons préparé l'heptanol-3 en partant de l'iodo-3-heptane.

A cet effet, 12 gr. d'iodo-3-heptane ont été traités par l'oxyde d'argent humide, dans des conditions absolument identiques à celles que nous avons indiquées à propos de l'iodure d'amyle normal.

Nous avons aussi obtenu un produit passant à 156°5-157° à la pression atmosphérique, et qui n'est autre que l'alcool prévu.

Le rendement en alcool est de 70 %.

ANALYSE.

Substance : 0,1749 — CO^2 : 0,4637 — H^2O : 0,2159

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{16}O$
C %	72,30	72,35
H %	13,71	13,85

Mais il passe ensuite une portion supérieure, qui, après deux nouvelles distillations dans le vide, donne un produit bouillant à 106° sous 10 m/m et dont l'analyse donne les résultats suivants :

ANALYSE.

Substance : 0,1421 — CO^2 : 0,4081 — H^2O : 0,1812

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{30}O$
C %	78,34	78,43
H %	14,26	14,11

Ces résultats montrent qu'il s'agit de l'heptane-oxy-3-heptane ;

$$\begin{matrix} C^4H^9 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH—O—CH\!<\!\!\begin{matrix} C^4H^9 \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

résultant de l'action d'une molécule d'oxyde d'argent sur deux molécules de l'iodure alcoolique.

Acétate d'hepthyle-3

$$CH^3(CH^2)^3-\underset{\displaystyle O-CO-CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^3.$$

Nous avons obtenu cet éther en chauffant au bain-marie l'iodo-3-heptane avec de l'acétate de potassium sec, en solution alcoolique. Par distillation, on isole aisément l'acétate d'heptyle, qui bout à 53°-54° sous 8%, et constitue un liquide incolore, à odeur agréable.

ANALYSE.

Substance : 0,1563 — CO^2 : 0,3910 — H^2O : 0,1606

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{18}O^2$
C %	68.22	68,30
H %	11.50	11,47

CHAPITRE II

Acides α-éthoxy-diméthyl- et-diéthyl-acétique.

Pour compléter nos recherches, il était nécessaire d'étudier la manière dont se comporteraient les acides éthers-oxydes correspondant aux acides-alcools à fonction alcoolique tertiaire. Mais aucun corps de ce type n'était connu jusqu'ici et nous avons dû chercher d'abord une méthode permettant de les préparer. Nous avons pu atteindre ce but, mais l'expérience nous a montré que de tels acides se décomposent lorsqu'on cherche à préparer les chlorures correspondants, de telle sorte qu'il nous a été impossible d'étudier l'action de ces chlorures sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

On sait que le perchlorure de phosphore réagit facilement sur l'oxalate d'éthyle pour donner l'éther dichloroglycolique (1). Nous avons pensé que, dans ce dernier, les deux atomes de chlore seraient assez mobiles pour réagir sur les dérivés organo-zinciques mixtes et pour être, par conséquent, substituables par des alcoyles. L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

$$CO^2C^2H^5—CCl^2—O—C^2H^5 + 2R—Zn—I = ZnI^2 + ZnCl^2 + CO^2C^2H^5—CR^2—O—C^2H^5$$

(1) R. Anschütz, *Lieb. Ann.* 253 p. 18.

Acide α-éthoxy-diméthylacétique ou α-éthoxy-isobutyrique.

Ce corps résulte de l'action de l'iodure de zinc-méthyle sur l'éther dichloroglycolique. Pour la préparation du dérivé organo-métallique mixte, nous avons employé les proportions suivantes :

Iodure de méthyle.....	105 gr.
Couple zinc-cuivre.....	105 gr.
Acétate d'éthyle	22 gr. 5
Benzène sec.....	45 gr.

Le mélange est chauffé à 90°, pendant quatre heures, au bain de chlorure de calcium. Ce dérivé organo métallique est celui qui se forme le moins facilement quand on ne l'amorce pas avec du couple ayant déjà servi. Avant de décanter l'iodure de zinc-méthyle, on ajoute 45 gr. de benzène bien sec et on refroidit soigneusement. Après décantation, on lave le couple restant avec un peu de benzène qui est ensuite ajouté à la liqueur décantée.

Les proportions ci-dessus sont celles qui correspondent à 60 gr. d'éther dichloroglycolique, ce qui représente un excès de 25 % en dérivé organo-métallique.

La condensation s'effectue à 0°, en versant l'éther dichoroglycolique, dilué de son volume de benzène, dans l'iodure de zinc-méthyle. La réaction est vive ; on opère lentement et en agitant. Ensuite le ballon est sorti de la glace et on constate que la masse s'échauffe légèrement. Après deux heures de repos on décompose par l'eau, puis, après avoir fait subir au produit les traitements habituels (lavage à l'acide sulfurique au vingtième, agitation avec des solutions de sulfate d'ammoniaque et de bicarbonate de potassium, dernier lavage à l'eau), on sèche la solution benzénique sur le sulfate de sodium anhydre et on chasse le benzène au bain-marie, dans un vide de 60 %.

Pour éliminer l'oxalate d'éthyle, toujours renfermé dans l'éther dichloroglycolique, on agite le résidu pendant quinze

minutes dans un flacon, avec son volume d'ammoniaque. L'oxamide précipitée est essorée, puis lavée avec un peu d'éther. La solution éthérée est décantée, puis lavée à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, et sèchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé au bain-marie puis le résidu est distillé dans le vide.

Ethoxydiméthylacétate d'éthyle

$C^2H^5—O—C(CH^3)^2—CO^2C^2H^5$.

Cet éther, produit de la réaction précédente, bout très bien à 54°, sous 12‰5. Pour l'obtenir exempt de toute trace d'iode, il est bon de le distiller une dernière fois sur un peu de poudre d'argent. Le rendement est de 84 %.

ANALYSE.

Substance : 0,1321 — CO^2 : 0,2899 — H^2O : 0,1195

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^3$
C %	59,85	59,96
H %	10,12	10,07

Acide α-éthoxydiméthylacétique

$C^2H^5—O—C(CH^3)^2—COOH$.

70 gr. d'éther éthoxydiméthylacétique sont traités par 34 gr. de potasse (excès de 25 %), en solution alcoolique.

La saponification est achevée en chauffant pendant trois quarts d'heure au bain-marie. On ajoute alors 100cc d'eau et l'alcool est chassé dans le vide.

Après refroidissement, le sel de potassium est décomposé par l'acide chlorhydrique étendu ; ensuite la solution est saturée de sulfate d'ammoniaque, épuisée à l'éther ; puis la solution éthérée est lavée avec le moins d'eau possible et séchée sur le sulfate de sodium anhydre.

L'éther est chassé au bain-marie et l'acide est ensuite fractionné par distillation dans un bon vide. Il distille d'abord un peu d'eau, puis l'acide pur passe à 99° sous 14‰. Le ren-

dement en acide est de 92 %. L'acide éthoxydiméthylacétique est un liquide incolore, soluble dans l'eau.

ANALYSE.

Substance : 0,2016—CO^2 : 0,4021—H^2O : 0,1670

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{12}O^3$
C %	54,39	54,51
H %	9,20	9,15

α-Ethoxydiméthylacétate de sodium

$C^2H^5—O—C(CH^3)^2—CO^2Na$.

6 gr. d'acide sont neutralisés à l'aide d'une solution de soude caustique à 20 %, à la touche, au papier de tournesol. Après avoir filtré la solution, on chasse l'eau au bain-marie. On obtient une masse cristalline, très soluble dans l'alcool et l'eau, insoluble dans l'éther ordinaire et dans l'éther acétique. Le sel est mis à cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Le produit ainsi obtenu est formé de belles aiguilles blanches.

ANALYSE.

Substance : 0,7274 — SO^4Na^2 : 0,3323

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{11}O^3Na$
Na %	14,81	14,95

α-Ethoxydiméthylacétate de cuivre

$[C^2H^5—O—C(CH^3)^2—CO^2]^2—Cu,H^2O$.

5 gr. 2 d'acide sont neutralisés par la soude étendue. D'autre part, on fait une solution de 5 gr. 5 de sulfate de cuivre dans le moins d'eau possible. On mélange les deux solutions. La réaction n'est pas instantanée, mais la solution devient verte. Au bout de deux heures la double décomposition est complète, et le sel se dépose sous forme de belles aiguilles

vertes, que l'on essore et lave avec quelques gouttes d'eau. L'α-éthoxydiméthylacétate de cuivre est ensuite séché à l'air.

ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE.

Substance : 0,9277, Chauffée à 110°, perte de poids 0,0463. Cuivre déposé 0,1741.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{24}O^7Cu$
H^2O %	5,04	5,21
Cu %	19,98 (sel anhydre)	19,53 (sel anhydre)

Ethoxydiméthylacétate de calcium

$[C^2H^5O—C(CH^3)^2—CO^2]^2Ca.$

On chauffe au bain-marie 5 gr. 4 d'acide en solution hydro-alcoolique avec un léger excès (1 gr. 5) de carbonate de calcium. On filtre la solution à chaud. Abandonnée à elle-même, elle laisse déposer de fines aiguilles blanches d'éthoxydiméthylacétate de calcium.

ANALYSE.

Substance : 0,8820. Sel anhydre. SO^4Ca : 0,3951.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^6Ca$
Ca %	13,20	13,27

Anilide α-éthoxydiméthylacétique

$C^2H^5—O—C(CH^3)^2—CO—NH—C^6H^5.$

Ayant constaté que, par chauffage de l'acide avec de l'aniline, à l'ébullition du mélange, il ne se produit aucune élimination d'eau, nous avons préparé ce dérivé suivant la méthode de M. Bodroux (1), par l'action du bromure de magnésium-aniline sur l'éther α-éthoxydiméthylacétique.

A 2 gr. de magnésium et 29 gr. d'éther absolu placés dans un ballon muni d'un réfrigérant, on ajoute 10 gr. de bromure d'éthyle et, lorsque la réaction se ralentit, on l'achève au bain-

(1) Bodroux *C. R.* t. 138, p. 1427.

marie. On introduit alors dans le dérivé magnésien 8 gr. d'aniline diluée dans son poids d'éther absolu. La réaction est assez vive et on agite pour avoir une masse bien homogène. 6 gr. d'éthoxydiméthylacétate d'éthyle sont alors ajoutés peu à peu. La réaction est vive et on la termine en chauffant au bain-marie, pendant un quart d'heure.

On décompose ensuite par l'eau, en refroidissant dans la glace. Le précipité est dissous dans l'acide sulfurique étendu, et épuisé à l'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'acide chlorhydrique étendu (1 partie d'acide chlorhydrique, 3 parties d'eau), puis avec du bicarbonate de potassium, en solution aqueuse, et de l'eau, on sèche enfin sur le sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, l'anilide est purifiée par distillation dans le vide.

Elle passe à 190° sous 12 m/m.

ANALYSE.

Substance : 0,2308 — N : 14cc,7 à 18° (741 m/m,8 — 22°5)

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{13}O^2N$
N %	6,85	6,77

α-Naphtylamide-α-éthoxydiméthylacétique

$C^2H^5—O—C(CH^3)^2—CO—NH—C^{10}H^7(\alpha)$.

Nous avons opéré comme pour l'anilide, en employant les proportions suivantes :

Magnésium	3 gr.
Ether absolu	30 gr.
Bromure d'éthyle	15 gr.
α Naphtylamine	14 gr.

Pour 6 gr. d'éthoxydiméthylacétate d'éthyle.

On purifie l'amide par deux cristallisations dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole. Beaux cristaux, facilement solubles dans l'alcool et l'éther acétique, fondant à 74°.

ANALYSE.

Substance : 0,1690 — N : 8cc,3 à 19° (741 m/m,8 — 21°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{19}O^2N$
N %	5,49	5,46

Acide α-éthoxydiéthylacétique.

Cet acide se prépare comme le précédent, mais en remplaçant l'iodure de zinc-méthyle par l'iodure de zinc-éthyle. On emploie les proportions suivantes :

Iodure d'éthyle	62 gr.
Couple zinc-cuivre	55 gr.
Acétate d'éthyle absolu	12 gr.
Toluène sec	24 gr.

Ether dichloroglycolique 30 gr., dilué dans son poids de toluène.

Le traitement est identique à celui que nous avons indiqué précédemment.

α-Ethoxydiéthylacétate d'éthyle

$C^2H^5—O—C(C^2H^5)^2—CO^2C^2H^5$.

C'est le produit direct de la condensation. Cet éther constitue un liquide incolore, bouillant à 82° sous 14m/m. Le rendement obtenu est de 70 %, mais si l'on tient compte de la proportion d'éther oxalique renfermée dans l'éther dichloroglycolique, le rendement s'élève à 85 %.

ANALYSE.

Substance : 0,1960 — CO^2 : 0,4587 — H^2O : 0,1902

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3$
C %	63,83	63,78
H %	10,86	10,71

Il convient de mentionner que cet éther n'est pas transformable en amide par l'action de l'ammoniaque.

α-Ethoxydiéthylacétate de méthyle

$C^2H^5—O—C(C^2H^5)^2—CO^2CH^3$.

Cet éther a été obtenu par éthérification de l'acide. On dissout 6 gr. d'acide dans 20 gr. d'alcool méthylique absolu et on ajoute 1 gr. d'acide sulfurique ; on chauffe six heures au bain-marie.

L'éther constitue un liquide incolore, bouillant à 68°5 sous 15m/m.

ANALYSE.

Substance : 0,1505 — CO^2 : 0,6345 — H^2O 0,1440

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{18}O^3$
C %	63,45	63,48
H %	10,70	10,66

Acide α-éthoxydiéthylacétique

$C^2H^5—O—C(C^2H^5)^2—COOH$.

Une molécule d'éther est saponifiée par une molécule et quart de potasse caustique en solution alcoolique.

La saponification s'achève en chauffant pendant trois quarts d'heure au bain-marie. Après avoir chassé l'alcool dans le vide, le sel de potassium est redissous dans un peu d'eau et on acidifie par un excès d'acide chlorhydrique. La solution est saturée de sulfate d'ammoniaque, car l'acide est assez soluble dans l'eau, et on épuise à l'éther. On lave la solution éthérée avec quelques gouttes d'eau et on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre.

L'éther est chassé au bain-marie et le résidu distillé dans le vide. On obtient une portion aqueuse, puis l'acide passe très bien à 112°5 sous 13m/m. Le rendement est de 91 %.

TITRAGE DE L'ACIDE.

Substance : 1,4762 = 18cc7 NaOH $\frac{N}{2}$

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^3$
P. M.	160,1	158

ANALYSE.

Substance : 0,1444 — CO^2 : 0,3171 — H^2O : 0,1304

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^3$
C %	59,89	59,96
H %	10,10	10,07

α-Ethoxydiéthylacétate de sodium

$C^2H^5—O—C(C^2H^5)^2—CO^2Na$, $2H^2O$.

5 gr. d'acide sont neutralisés par de la soude caustique à 20 %. Le produit est évaporé à sec, puis repris par l'alcool et filtré à chaud. On fait une première cristallisation troublée et on sépare le sel, qui est lavé à l'alcool glacé.

Après recristallisation dans l'alcool ordinaire le sel se présente sous forme de fines aiguilles blanches.

ANALYSE.

Substance : 0,8946. Chauffée à 110°. Perte de poids : 0,0547. Le résidu traité par l'acide sulfurique donne 0,3292 de sulfate de sodium.

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{49}O^{11}Na^3$
H^2O %	6,1	6,17
Na %	12,74 (sel anhydre)	12,65 (sel anhydre)

Ethoxydiéthylacétate de calcium

$[C^2H^5—O—C(C^2H^5)^2—CO^2]^2Ca, H^2O$.

Ce sel se prépare par double décomposition entre le sel de sodium de l'acide et le chlorure de calcium. Il est presque insoluble dans les dissolvants organiques.

ANALYSE.

Substance : 0,7520 — à 110° : 0,0420 — SO^4Ca : 0,2793

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{32}O^7Ca$
H^2O %	5,29	4,82
Ca %	10,96 (sel anhydre)	11,23 (sel anhydre)

α-Ethoxydiéthylacétate de cuivre

$|C^2H^5-O-C(C^2H^5)^2-CO^2|^2\ Cu.H^2O$.

On neutralise 5 gr. d'acide par la soude étendue.

D'autre part, on dissout 4 gr. 2 de sulfate de cuivre dans 30 gr. d'eau. Les deux solutions, filtrées et mélangées, laissent déposer le sel. Au bout de deux heures on l essore, après lavage à l'eau, le produit est séché à l'air. Le sel de cuivre de l'acide éthoxydiéthylacétique est insoluble dans presque tous les dissolvants organiques usuels. Il se dissout en partie dans l'alcool chaud, mais la dissolution est accompagnée d'une réduction.

ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE.

Substance : 0,9189. Chauffée à 110°. Perte de poids : 0,0325. Cuivre déposé 0,1171.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{22}O^7Cu$
H^2O %	3,53	4,50
Cu %	16,74 (Sel anhydre)	16,66 (Sel anhydre)

α-Ethoxydiéthylacétate d'aniline

$C^2H^5-O-C(C^2H^5)^2-COOH.\ C^6H^5-NH^2$.

Nous avons obtenu ce sel en cherchant à préparer l'aniline éthoxydiéthylacétique par ébullition de l'acide avec l'aniline. En réalité, il ne se produit pas trace d'eau et, par refroidissement, on obtient une masse solide constituée par le sel d'aniline.

On fait recristalliser ce sel deux fois dans le benzène, puis on effectue une dernière cristallisation dans un mélange d'une partie d'éther absolu et deux parties d'éther de pétrole 20°-40°.

On obtient ainsi des cristaux très solubles dans l'éther ordinaire, peu solubles dans l'éther de pétrole, fondant à 101° par projection.

ANALYSE.

Substance : 0,1606 — N : 7cc,65 à 17° (747 mm,8 — 18°,5)

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{21}O^3N$
N %	5.39	5.45

Essais de préparation des chlorures d'acides des acides α-éthoxydiméthyl- et α-éthoxydiéthyl-acétique. — Le chlorure de thionyle réagit dès la température ordinaire sur ces acides, mais en déterminant une décomposition très profonde, avec dégagement continuel d'oxyde de carbone. La masse brunit très rapidement et l'on n'obtient finalement qu'un liquide noir, d'où il nous a été impossible, malgré de nombreux essais, d'isoler aucun corps défini.

QUATRIÈME PARTIE

ACIDE DIÉTHOXYACÉTIQUE
ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE. — SYNTHÈSE NOUVELLE DES ACIDES ALCOOLS-α.

Le but que nous poursuivions, dans les recherches qui seront exposées dans cette dernière partie, était d'arriver à une méthode de préparation synthétique des cétones-aldéhydes-α. On voit, en effet, que la condensation du chlorure de diéthoxyacétyle avec les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc devrait conduire à l'acétal diéthylique d'une cétone-aldéhyde-α.

$$(C^2H^5—O)^2CH—CO—Cl + R—Zn—I$$
$$= ZnICl + (C^2H^5—O)^2CH—CO—R.$$

Et, sans doute, en serait-il ainsi si l'on pouvait arriver à préparer le chlorure de diéthoxyacétyle ; mais, en fait, l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique fournit un corps isomère du chlorure d'acide, mais essentiellement différent de celui-ci. Ce corps, comme nous le montrerons, est le chloro-éthoxyacétate d'éthyle.

$$C^2H^5—O—CHCl—CO^2C^2H^5.$$

Le chlore y est très mobile et, par l'action des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, on obtient des acides α-éthoxylés sous forme d'éthers-sels. Cette réaction est intéressante au point de vue théorique, car elle consiste, en somme, à fixer le groupement $—CHOH—CO^2H$ sur un radical R, quelconque.

Préparation de l'acide diéthoxyacétique.

Cet acide a été préparé déjà par Schreiber (1) en faisant réagir l'éthylate de sodium sur l'acide dichloracétique. L'expérience nous a montré qu'en opérant suivant les indications de cet auteur, on n'obtient qu'un acide très fortement coloré et très impur. Aussi avons-nous jugé nécessaire de le purifier par transformation en l'éther correspondant (2).

Le mode opératoire employé est le suivant : dans un ballon on introduit 500 gr. d'alcool éthylique absolu auquel on ajoute 30 gr. de sodium, assez rapidement, de manière à éviter la prise en masse. L'éthylate alcalin est versé dans 50 gr. d'acide dichloracétique en solution dans son poids d'alcool absolu, puis on porte le mélange à une température de 90°, en chauffant au bain-marie pendant cinq heures. Il se produit des soubresauts qui obligent à agiter assez fréquemment. L'alcool est ensuite chassé au bain-marie, dans le vide, puis on ajoute de l'eau de manière à dissoudre la masse résiduelle. On ajoute un excès d'acide sulfurique étendu, puis on épuise trois fois à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, l'acide brut est séché en le chauffant à 40°, au bain-marie, dans le vide. L'acide ainsi obtenu est très coloré et il est impossible de le distiller sans décomposition. On procéde alors à son éthérification. L'acide brut est chauffé, pendant six heures, au bain-marie, avec son poids d'alcool absolu et le quart de son poids d'acide sulfurique. Après refroidissement on verse le contenu du ballon sur de la glace et on épuise à l'éther. La solution éthérée est agitée, à refus, avec une solution de bicarbonate de potassium, lavée, séchée sur le sulfate de sodium, puis l'éther est chassé au bain-marie. Le résidu est alors distillé dans le vide.

Quant aux eaux de lavage bicarbonatées, elles renferment une certaine quantité d'acide non éthérifié. L'acide est récu-

---

(1) Schreiber *Zeitschrift fur chemie.* — *Année* 1870 — p. 167
(2) A. Wahl et M. Lange. — *Berichte.* t. 41 — p. 3612.

pérè puis on l'éthérifie de nouveau, en suivant les indications données ci-dessus pour l'acide brut.

Le produit neutre fourni par l'éthérification a été soumis à deux séries de fractionnements dans le vide. On obtient ainsi deux fractions très nettes :

La première fraction bout à 38°-40° sous 10‰. Elle est constituée par un liquide assez visqueux, peu odorant à froid, mais prenant à chaud une odeur très piquante. Ethérifié à nouveau par l'alcool absolu en présence d'acide sulfurique, ce corps est transformé en diéthoxyacétate d'éthyle. D'autre part, il donne presque instantanément avec la phénylhydrazine une phénylhydrazone fusible à 131°. Ces caractères sont ceux de l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle (1).

$$C^2H^5—O—CH(OH)—CO^2C^2H^5$$

Le rendement est de 4,5 %.

La deuxième fraction, qui bout à 87°-90° sous 15‰, est constituée par du diéthoxyacétate d'éthyle pur. Le rendement atteint 50 %. Enfin il reste un faible résidu dont l'éthérification fournit encore un peu de diéthoxyacétate d'éthyle.

Saponification du diéthoxyacétate d'éthyle. — Nous avons effectué la saponification en opérant à froid, successivement, sur dix portions d'éther de 40 gr. chacune.

Dans un flacon, on introduit une solution de 10 gr. de soude caustique dans 30 gr. d'eau ; on y ajoute peu à peu les 40 gr. d'éther et on agite. Le mélange s'échauffe et la saponification est très rapide. On chasse ensuite l'alcool en chauffant à 40°, au bain marie, dans le vide. En acidifiant alors, à 0°, par l'acide sulfurique à 33 %, l'acide diéthoxyacétique se sépare. Après épuisement à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau, puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé au bain-marie, puis on chauffe l'acide à 40° pendant quatre heures, dans un bon vide, pour enlever les dernières traces d'éther et d'eau. L'acide diéthoxyacétique retient, en effet, l'eau avec une grande énergie.

(1) W. Traube. — *Berichte*. 40. — p. 4942.

Les 400 gr. d'éther donnent 339 gr. d'acide, correspondant à un rendement en acide de 99 %. L'acide diéthoxyacétique pur se présente sous la forme d'un liquide visqueux, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Malgré des essais effectués spécialement dans ce but, nous n'avons pu réussir à l'obtenir solide. Cet acide n'est pas distillable dans le vide de la trompe à eau sans décomposition notable. Cependant, en utilisant une trompe à eau à grand débit et en opérant sur de petites quantités d'acide, la distillation peut être effectuée sans altération profonde. L'acide bout alors entre 108° et 110° sous 11 m/m et le titrage du produit distillé donne un résultat satisfaisant.

ANALYSE.

Substance : 0,9800 — 13cc1 NaOH $\frac{N}{2}$

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{12}O^4$
P. M.	149,7	148,1

Il reste toujours dans l'appareil distillatoire un résidu qui se décompose complètement, avec dégagement gazeux très abondant, lorsqu'on cherche à pousser la distillation plus loin.

Action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 24 gr. d'acide diéthoxyacétique (une molécule), auxquels on ajoute 24 gr. de chlorure de thionyle (une molécule plus 50 %).

La réaction commence à froid et se poursuit spontanément pendant environ trois quarts d'heure. Pour la terminer, on chauffe ensuite au bain-marie, à 45°-50°, pendant vingt minutes. On procede alors à une première distillation dans le vide, effectuée dans un ballon à tubulure latérale, au bain de chlorure de calcium, en recueillant le produit distillé

dans un ballon plongé entièrement dans un mélange de glace et de sel. La distillation est poussée aussi loin que possible, en élevant la température très lentement et on n'interrompt l'opération qu'au moment où l'accroissement de pression est tel qu'on ne peut aller plus loin. A ce moment il reste encore dans l'appareil distillatoire un résidu très abondant et très visqueux.

Le liquide distillé est alors fractionné dans le vide, à l'aide d'une colonne très puissante et sous une pression de 60‰. On a soin d'interposer entre l'appareil à fractionner et la trompe un barboteur plongeant dans le chlorure de méthyle. On recueille ainsi une première fraction très faible, bouillant entre 40° et 50° sous 60‰, et une seconde fraction passant à 50°-53° sous la même pression. Quant au barboteur, il ne renferme que l'excès de chlorure de thionyle mis en œuvre.

Au-dessus de 53°, il reste dans l'appareil distillatoire un résidu notable, qu'on fractionne à son tour à l'aide d'une colonne moins puissante et sous un vide de 10‰. Cette opération permet d'isoler un produit bouillant à 79°-81° sous 10‰.

Au point de vue du rendement, les résultats obtenus sont les suivants :

Acide diéthoxyacétique mis en œuvre..	72 gr.
Fraction 40°-50° sous 60‰.....	3 gr.
» 50° 53° »	36 gr.
» 79°-81° sous 10‰.....	8 gr. 4

Malgré des essais nombreux et très variés, nous ne sommes pas arrivé à améliorer le rendement en produit bouillant à 79°-81° sous 10‰.

Résidu laissé par la distillation du produit brut. — Ce résidu représente, en poids, 50 % de l'acide diéthoxyacétique employé. Il est extrêmement visqueux et ne se dissout pas, *à froid*, dans l'eau. Mais, chauffé assez longtemps au bain-marie avec de l'eau, il finit par s'y dissoudre presque intégralement. En décolorant la solution au moyen du noir animal, filtrant et évaporant à sec dans le vide, sur l'acide sulfurique,

on obtient un résidu qui se prend lentement en une masse cristalline. Le corps ainsi obtenu est un acide et donne avec la phénylhydrazine, en milieu chlorhydrique, une phénylhydrazone qui, par chauffage lent, fond à 143° environ, mais dont le point de fusion est, en réalité, beaucoup plus élevé (170° environ, par projection). D'autre part, le résidu brun, éthérifié par l'alcool absolu, en présence d'acide sulfurique, fournit du diéthoxyacétate d'éthyle. Tous ces faits démontrent que ce résidu n'est autre chose qu'un anhydride de l'acide glyoxylique, transformable par hydratation, au bain-marie, en acide glyoxylique.

Fraction 40°-50° sous 60‰. — Cette fraction est constituée par un mélange de chlorure de thionyle et de produit bouillant à 50°-53°.

Fraction 50°-53° sous 60‰. — Ce corps est un liquide mobile, à odeur suffocante, fumant à l'air. Un dosage de chlore conduit à un pourcentage de 28%. D'autre part, l'eau réagit sur ce composé, qui s'y dissout intégralement par une agitation de quelques instants. Il est aisé de caractériser tous les produits de la réaction qui sont : de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. De là résulte que le composé bouillant à 50°-53° sous 63‰ ne peut être que le chlorure-éther sulfureux,

$$C^2H^5—O—SO—Cl$$

dont la teneur en chlore est de 27,1 %.

Ce corps a déjà été obtenu par Michaelis et Schumann, qui l'ont préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfite d'éthyle (1).

Fraction 79°-81° sous 10‰. — Cette fraction, peu abondante, est constituée par un liquide mobile qui, à l'état pur, ne possède à aucun degré l'odeur désagréable des chlorures d'acides.

Un dosage du chlore contenu dans ce composé a donné les résultats suivants :

---

(1) Michaelis et Schumann. *Berichte* — t. 7 — p. 1074

ANALYSE.

Substance : 0,3121 — 18cc,9 NO^3Ag $\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{11}O^3Cl$
Cl %	21,46	21,33

Ce corps possède donc la composition du chlorure de diéthoxyacétyle. Sa constitution est cependant tout autre. Nous sommes arrivé à établir cette constitution en le faisant réagir sur l'iodure de zinc-propyle. Cette réaction ne donne aucun produit cétonique, mais elle fournit un éther-sel que nous avons pu identifier avec l'α-éthoxy-n-valérate d'éthyle, ce dernier ayant été préparé, d'autre part, synthétiquement par nous. De là résulte que l'isomère du chlorure de diéthoxyacétyle obtenu dans l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique n'est autre chose que le chloro-éthoxyacétate d'éthyle,

$$C^2H^5—O—CHCl—CO^2C^2H^5$$

qui, traité par l'iodure de zinc-propyle, doit donner normalement l'α-éthoxy-n-valérate d'éthyle.

$$C^2H^5—O—CHCl—CO^2C^2H^5 + C^3H^7Zn—I = Zn\,I\,Cl$$
$$+ C^2H^5—O—CH(C^3H^7)—CO^2C^2H^5$$

Nous avons également cherché à établir par d'autres voies la constitution du chloro-éthoxyacétate d'éthyle. L'étude de la chloruration directe de l'éthoxyacétate d'éthyle ne nous a pas conduit au but. Il se produit bien des dérivés de substitution, mais il est probable que la substitution porte sur les groupements éthyle de la fonction éther-oxyde ou de la fonc-éther-sel. Par contre, nous sommes arrivé à transformer l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle en éther chloro-éthoxyacétique.

$$C^2H^5—O—CHOH—CO^2C^2H^5 \rightarrow C^2H^5 - O—CHCl—CO^2C^2H^5$$

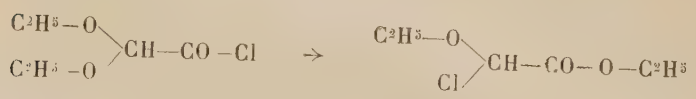
Il est remarquable que l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle n'est attaqué par le trichlorure de phosphore ou par le chlo-

rure de thionyle que vers 75°-80°. Le chlorure de thionyle seul conduit d'ailleurs au résultat cherché.

On chauffe au bain-marie, vers 80°, un mélange à molécules égales de chlorure de thionyle et d'alcoolate de glyoxylate d'éthyle. La réaction est continuée jusqu'à ce que le dégagement d'hydracide ait cessé. Après distillation dans le vide on obtient ainsi parties égales d'alcoolate non transformé et de chloro-éthoxyacétate d'éthyle. Il reste un résidu non distillable constitué par un anhydride de l'acide glyoxylique. 10 gr. d'alcoolate fournissent ainsi 3 gr. d'éther chloro-éthoxyacétique bouillant à 79°-81° sous 10 m/m. Le corps obtenu dans ces conditions, traité par l'iodure de zinc-propyle, conduit également à l'α-éthoxy-n-valérate d'éthyle.

Nous avions également essayé de transformer l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle en éther chloro-éthoxyacétique par l'action du chlorure d'acétyle, mais nous avons observé non sans quelque étonnement que les deux corps n'agissent nullement l'un sur l'autre, même à la température d'ébullition du mélange.

La formation du chloro-éthoxyacétate d'éthyle dans l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique est très curieuse et, étant donné que la fonction acide primitive doit passer à l'état de fonction éther-sel, elle ne semble pouvoir être expliquée que par la transposition suivante. Le chlorure d'acide normal se formerait d'abord, puis, par transposition entre l'atome de chlore et un groupement éthoxylé, le chlorure de diéthoxyacéthyle se transformerait en chloro éthoxyacétate d'éthyle.



L'action des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc sur l'éther chloro-éthoxyacétique est elle-même intéressante. Elle constitue, en effet, une méthode de synthèse des acides alcools α par fixation directe du groupement —CHOH-CO^2H sur un radical R, quelconque. Comme, d'ailleurs, le rende-

ment est très satisfaisant (75 à 80 %), la méthode serait pratiquement utilisable s'il était possible d'obtenir aisément et en grande quantité le chloro-éthoxyacétate d'éthyle. Des recherches effectuées à ce dernier point de vue ne nous ont pas encore fourni de bons résultats.

Condensation du chloro-éthoxyacétate d'éthyle avec l'iodure de zinc-propyle.

20 gr. de chloro-éthoxyacétate d'éthyle sont condensés avec le dérivé organo-métallique préparé en partant de :

Iodure de propyle.....	16 gr.
Couple zinc-cuivre	17 gr.
Acétate d'éthyle.....	4 gr. 7
Toluène.....	8 gr.

Le mélange est chauffé au bain-marie à 115° environ un quart d'heure. Après avoir ajouté 8 gr. de toluène, on décante la couche limpide et la condensation s'effectue en ajoutant peu à peu le chloro-éthoxyacétate d'éthyle dilué dans 20 gr. de toluène. On opère en refroidissant dans le mélange réfrigérant glace-sel.

On ne constate aucun dégagement gazeux et la masse s'échauffe. Après un repos d'une demi-heure dans le mélange réfrigérant, le produit est décomposé par l'eau. Ensuite on fait un lavage à l'acide sulfurique, au sulfate d'ammoniaque et au bicarbonate de potassium, on sèche la solution toluénique sur le sulfate de sodium anhydre. Le toluène est chassé dans un vide de 60%, puis on distille dans un bon vide.

Deux rectifications donnent sans difficulté 13 gr. d'α-éthoxy-n-valérate d'éthyle bouillant à 76° sous 12%5. Il ne se forme aucun autre produit dans la réaction.

L'α-éthoxy-n-valérate d'éthyle est un liquide mobile, donnant à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSE.

Substance : 0,1948 — CO^2 : 0,4425 — H^2O : 0,1823

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{18}O^3$
C %	61,95	62,02
H %	10,47	10,41

Saponification de l'éthoxy-n-valérate d'éthyle. — Nous avons saponifié cet éther au moyen de la potasse caustique à 50 %, en utilisant, pour une molécule d'éther éthoxy-valérique, une molécule un tiers de potasse. On termine la saponification en chauffant une demi heure au bain-marie. Après avoir chassé l'alcool, en chauffant au bain-marie, dans le vide, on acidifie par l'acide chlorhydrique ; après épuisement à l'éther, la solution est lavée à l'eau et, après l'avoir séchée sur le sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther. Par distillation dans un bon vide, on obtient l'acide pur, qui bout très bien à 124° sous 17‰.

ANALYSE.

Substance : 0,1765 — CO^2 : 0,3715 — H^2O : 0,1527

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{14}O^3$
C %	57,41	57,49
H %	9,68	9,65

Pour faciliter l'identification de cet acide, nous en avons préparé un dérivé solide : l'anilide. Ce corps se forme très aisément en faisant bouillir l'acide avec de l'aniline pendant deux heures. L'anilide obtenue fond à 68°, comme le dérivé obtenu synthétiquement et le mélange des deux corps fond encore au même point. Il ne saurait donc y avoir aucun doute sur la constitution de l'acide éthoxyvalérique obtenu par l'action de l'iodure de zinc-propyle sur le chloro-éthoxyacétate d'éthyle.

Préparation synthétique de l'acide α-éthoxy-n-valérique.

$$CH^3(CH^2)^2—\underset{\displaystyle O—C^2H^5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COOH$$

Nous sommes parti de l'acide valérique normal, obtenu par l'action du bromure de propyle sur le malonate d'éthyle sodé et décomposition consécutive de l'acide propylmalonique par la chaleur. Cet acide valérique normal, traité par le trichlorure de phosphore dans la proportion d'une molécule de trichlorure de phosphore pour trois molécules d'acide conduit au chlorure d'acide correspondant. Le mélange est chauffé au bain-marie à 45°, jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, puis on traite par le brome (deux molécules plus 25 %), que l'on ajoute goutte à goutte, en élevant progressivement la température jusqu'à l'ébullition du bain-marie.

La bromuration étant terminée, on traite le chlorure d'acide α-bromo-valérique par l'alcool absolu, dans la proportion de deux molécules d'alcool pour une molécule d'acide valérique normal ; on a soin d'ajouter le chlorure d'acide valérique bromé peu à peu dans l'alcool, de manière à maintenir une douce ébullition. On laisse ensuite refroidir et, en versant sur la glace, l'éther bromé se sépare. Après lui avoir fait subir les traitements usuels (lavage à l'eau, traitement au bisulfite de sodium pour éliminer l'excès de brome), on le sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on le distille.

Ethoxy-n-valérate d'éthyle

$$CH^3-(CH^2)^2—CH(O—C^2H^5)CO^2—C^2H^5.$$

271 gr. d'α-bromo-valérate d'éthyle ont été traités par l'éthylate de sodium obtenu en partant de 334 gr. d'alcool

absolu et 33 gr. de sodium, soit une molécule plus 15 %. On achève la réaction en chauffant à 90°, au bain-marie, pendant un quart d'heure. On essore, pour éliminer le bromure alcalin, puis on chasse alors l'alcool, par distillation dans le vide. Le résidu est repris par l'eau, on décante la couche surnageante qui, lavée, puis séchée, est soumise à la distillation dans le vide.

Deux fractionnements consécutifs donnent ainsi 159 gr. d'éthoxy-n-valérate d'éthyle passant à 84° sous 17mm, soit un rendement de 70 %. L'éther a été saponifié immédiatement, de manière à éliminer les traces de brome qu'il renferme.

Acide α-éthoxy-n-valérique.

Nous avons saponifié l'éther par la potasse en solution alcoolique, dans les proportions d'une molécule d'acide pour une molécule et demie de potasse. On achève la saponification au bain-marie. Après avoir chassé l'alcool dans le vide, l'acide est régénéré par addition d'acide chlorhydrique à 50 %. On épuise à l'éther, et après lavage avec quelques centimètres cubes d'eau on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther à la pression atmosphérique, on distille l'acide dans un bon vide.

L'acide α-éthoxy-n-valérique constitue un liquide légèrement visqueux, bouillant à 114° sous 11mm.

ANALYSE.

Substance : 0,2071 — CO^2 : 0,4359 — H^2O : 0,1803

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{14}O^3$
C %	57,41	57,49
H %	9,66	9,65

α-Ethoxy-n-valérate de calcium

$[C^3H^7—CH(O-C^2H^5)CO^2]^2Ca,2H^2O$.

A 4 gr. d'acide α-éthoxyvalérique en suspension dans l'eau, on ajoute, peu à peu, 1 gr. 8 de carbonate de calcium, et on chauffe au bain-marie, jusqu'à cessation de dégagement ga-

zeux. On filtre à chaud et on concentre. Les cristaux obtenus par refroidissement sont purifiés par une nouvelle cristallisation.

ANALYSE.

Substance : 0,8022 — Chauffée à 110°. Perte de poids : 0,0808 SO^4Ca 0,3048.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{30}O^8Ca$
H^2O %	11,23	10,91
Ca %	12,45 (Sel anhydre)	12,15 (Sel anhydre)

α-Ethoxy-n-valérate de cuivre

$[C^3H^7—CH(O—C^2H^5)—CO^2]^2Cu.$

4 gr. 5 d'acide sont neutralisés par de la soude caustique, puis le sel de sodium obtenu est additionné d'un léger excès d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Le sel de cuivre prenant naissance par double décomposition se précipite et on le lave à l'eau tiède. C'est une poudre verte, très fine, insoluble dans l'eau.

DOSAGE ELECTROLYTIQUE

Substance : 1,0042 donnent 0,1828 de cuivre métallique.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{26}O^6Cu$
Cu %	17,98	18,28

α-Ethoxy-n-valérate de méthyle

$C^3H^7—CH(O—C^2H^5)—CO^2CH^3.$

On mélange 8 gr. d'acide éthoxyvalérique avec 25 gr. d'alcool méthylique et 1 gr. d'acide sulfurique. On chauffe six heures au bain-marie. L'éthérification terminée, on verse sur la glace, on reprend par l'éther, on lave la solution éthérée au bicarbonate de potassium, puis à l'eau et, après l'avoir séchée sur le sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther au bain-marie. On distille ensuite le résidu dans le vide. L'éthoxyvalérate de méthyle bout à 70° sous 15%. C'est un liquide très mobile et incolore.

ANALYSE.

Substance : 0,1411 — CO^2 : 0,3392 — H^2O : 0,1578

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{18}O^2$
C %	65,56	65,69
H %	12,48	12,41

Chlorure d'α-éthoxy-n-valéryle

$$C^3H^7-CH(O-C^2H^5)-COCl.$$

Pour préparer ce chlorure d'acide, nous avons fait agir sur 22 gr. 7 d'acide éthoxyvalérique (une molécule) 35 gr. 7 de chlorure de thionyle (une molécule plus 50 %). A froid, la réaction est assez lente, aussi doit-on, pour la compléter, chauffer au bain-marie à 45° pendant une heure et demie environ. On chasse ensuite l'excès de chlorure de thionyle et on distille le chlorure dans un bon vide. Ce chlorure d'acide bout très bien, sans décomposition, à 57°-58° sous 12mm5. Le rendement est très sensiblement théorique.

TITRAGE.

Substance : 0,3915 — 23cc,9 $AgNO^3$ $\frac{N}{10}$

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{13}O^2Cl$
Cl %	21,64	21,54

Amide α-éthoxy-n-valérique

$$CH^3-(CH^2)^2-\underset{\displaystyle O-C^2H^5}{\underset{|}{CH}}-CO-NH^2.$$

6 gr. de chlorure d'éthoxyvaléryle sont ajoutés peu à peu dans deux fois leur poids d'une solution d'ammoniaque refroidie dans la glace. La masse s'échauffe. Après refroidissement on essore, on lave à l'eau glacée et, après deux cristallisations on obtient de belles aiguilles blanches fondant à 91°.

Solubles dans l'alcool, l'éther ordinaire et dans l'eau chaude.

ANALYSE.

Substance : 0,1899 — N : 16cc,9 à 18° (742 mm,4 — 21°)

	Trouvé	Calcule pour $C^7H^{15}O^2N$
N %	9,99	9,89

Anilide α-éthoxy-n-valérique

$$CH^3(CH^2)^2—\underset{\displaystyle O—C^2H^5}{\underset{|}{CH}}—CO—NH—C^6H^5.$$

6 gr. 5 de chlorure d'éthoxyvaléryle dilués dans 18 gr. d'éther absolu sont ajoutés à 5 gr.6 d'aniline sèche diluée dans 15 gr. d'éther. La réaction terminée, on reprend par l'eau, la solution éthérée est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis au bicarbonate de potassium et enfin à l'eau. On sèche sur le sulfate de sodium et on chasse l'éther au bain-marie. Le résidu cristallise.

Après deux cristallisations dans le mélange d'éther de pétrole et de benzène, l'anilide fond à 68°. Elle est soluble dans l'alcool ordinaire, l'éther et l'éther acétique.

ANALYSE.

Substance : 0,1523 — N : 8cc,85 à 17° (740 mm — 19°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2N$
N %	6,50	6,35

P-toluide α-éthoxy-n-valérique

$$CH^3(CH^2)^2CH—\underset{\displaystyle O—C^2H^5}{\underset{|}{CH}}—CO—NH—C^6H^4CH^3(4).$$

La préparation de ce dérivé est calquée exactement sur celle de l'anilide. Le p-toluide est incristallisable. C'est un liquide incolore, bouillant très bien à 184° sous 11 mm5.

ANALYSE.

Substance : 0,1971 — N : 10cc,7 à 17° (741m/m,9 à 22°)

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N$
N %	6,09	5,97

CONCLUSIONS

Les recherches que nous avons exposées peuvent être résumées rapidement de la manière suivante :

L'action des chlorures d'acides de la forme $R-O-CH^2-CO-Cl$ sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc s'effectue d'une manière générale suivant les réactions :

$$\text{I.} \quad R-O-CH^2-CO-Cl + R^1\,Zn\,I = Zn\,I\,Cl + R-O-CH^2-CO-R^1$$

$$\text{II.} \quad RO-CH^2-CO-Cl = CO + R-O-CH^2Cl$$
$$R-O-CH^2-Cl + R^1-Zn\,I = Zn\,I\,Cl + R-O-CH^2-R^1$$

On obtient donc à la fois une cétone-éther-oxyde et un éther-oxyde.

Il y a lieu de remarquer que l'éther-oxyde obtenu dérive, par un de ses alcoyles, d'un alcool homologue de celui qui correspond au dérivé organo-métallique employé.

$R_1-Zn\,I$ conduit en effet à $R-O-CH^2-R_1$ et le dédoublement de celui-ci fournit R_1-CH^2I transformable en $R-CH^2OH$.

La réaction permet donc de passer d'un alcool à l'alcool homologue supérieur.

En ce qui concerne les rendements obtenus en cétone-éther-oxyde et éther-oxyde on observe que :

1° Il se forme d'autant plus d'éther-oxyde et d'autant moins de cétone qu'on opère à une température plus élevée ;

2° Dans les mêmes conditions opératoires, le rendement en oxyde tend à croître à mesure que le poids de l'alcoyle du dérivé organo-métallique augmente, tandis que le rendement en cétone suit la progression inverse et d'une manière plus rapide, puisqu'avec l'iodure de zinc-heptyle il est impossible d'isoler une quantité appréciable de produit cétonique ;

3° Si, au contraire, le radical du dérivé organo-métallique est cyclique, le produit cétonique est le seul qui soit isolable ;

4° La variation du radical alcoolique de la fonction éther-oxyde dans l'acide primitif modifie très notablement les résultats.

Lorsque le poids de ce radical augmente, le rendement en cétone-éther-oxyde s'accroît, tandis que le rendement en éther-oxyde diminue.

Si, en outre, ce radical est cyclique, l'éther-oxyde disparait et le produit cétonique est seul isolable ;

5° L'introduction des alcoyles dans le groupement $-CH^2-$ du chlorure $R-O-CH^2-COCl$ a également une action manifeste. Si l'on introduit un seul alcoyle ($-R-O-CH(R_1)-CO-Cl$), le rendement en éther-oxyde est très satisfaisant, et il ne se forme plus de produit cétonique.

Au cas où l'on introduit deux alcoyles dans le groupement CH^2, l'acide obtenu n'est plus transformable en chlorure d'acide sans décomposition.

Il y a lieu de remarquer, en outre, que la première de ces réactions permet de passer d'un alcool primaire à un alcool secondaire à partir de matières premières très abordables, ce qui ne serait pas le cas pour d'autres méthodes.

En effet, avec l'acide α-éthoxycaproïque et l'iodure de zinc-éthyle, on aboutit à l'éther-oxyde :

$$C^2H^5-O-CH\begin{cases}(CH^2)^3CH^3\\CH^2-CH^3\end{cases}$$

dont le dédoublement conduit à l'alcool,

$$CH^3-CH^2-CHOH-(CH^2)^3-CH^3$$

on est donc passé de l'alcool éthylique, correspondant au radical du dérivé organo-métallique, à l'heptanol-3 et, d'une manière générale, on passerait de R_1-CH^2OH à $R_1CHOH-R_1$.

D'autre part, les éther-oxydes dérivés des acides alcools à fonction alcoolique tertiaire n'étaient pas connus jusqu'ici.

Nous avons montré qu'on peut les préparer facilement par l'action des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc sur l'éther dichloroglycolique.

Nous avons enfin étudié l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique. Nous avons montré que ce réactif détermine surtout une désalcoylation de l'acide avec production de chlorure-éther sulfureux et d'acide glyoxylique. Cependant, une petite partie de l'acide échappe à la désalcoylation et est transformée en chlorure normal. Mais ce dernier n'est pas stable et il subit une transposition qui le transforme en un isomère : l'éther chloro-éthoxyacétique,

$$(C^2H^5-O)^2CH-COCl \rightarrow C^2H^5O-CHCl-CO^2C^2H^5$$

L'action des dérivés organo-zinciques mixtes sur ce dernier constitue une méthode de synthèse des acides α-éthoxylés et cette méthode serait pratiquement utilisable s'il devenait possible de préparer commodément, par un autre procédé, l'éther chloro-éthoxyacétique.

Vu et approuvé :

Nancy, le 5 février 1910,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 5 février 1910,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Fixation industrielle de l'azote.

Vu et approuvé :

Nancy, le 5 février 1910,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 5 février 1910,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR